

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Alain RELIQUET

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM

Soutenue le 2 Mars 1974, devant la commission d'examen

M. G.J. MARTIN

Président

M. B. WAEGELL

Mme M.L. FILLEUX

M. H. QUINIOU

Examineurs



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555012_0008

THESE

présentée

A L'U.E.R. DE CHIMIE DE L'UNIVERSITE DE NANTES

par

Alain RELIQUET

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM

Soutenue le 2 Mars 1974, devant la commission d'examen

M. G.J. MARTIN

Président

M. B. WAEGELL

Mme M.L. FILLEUX

M. H. QUINIOU

Examineurs



A Monsieur le Professeur QUINIOU

à ma femme,

à ma fille,

à mes parents

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Organique II de l'U.E.R. de Chimie de l'Université de Nantes, sous la Direction de Monsieur le Professeur H. QUINIOU. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a toujours porté à mes recherches et pour la bienveillance avec laquelle il m'a toujours conseillé.

Je prie Monsieur le Professeur G.J. MARTIN, Directeur de l'U.E.R. de Chimie de Nantes, de croire à ma plus respectueuse reconnaissance pour avoir bien voulu présider le Jury de cette thèse.

J'exprime mes remerciements à Monsieur le Professeur B. WAEGELL, de l'université d'Aix-Marseille, et à Madame M.L. FILLEUX, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui ont bien voulu accepter d'examiner ce travail.

Ma reconnaissance s'adresse également à Monsieur D. LE BOTLAN, du Laboratoire de Chimie Organique Physique de Nantes pour sa contribution aux diverses études de RMN.

Qu'il me soit permis de mentionner ici les chercheurs du Laboratoire et le personnel des différents services pour leur amicale collaboration.

TABLE DES MATIERES

<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE</u>	7
 <u>CHAPITRE I -</u>	
ACTION DES ALKYLAMINES SUR LES PERCHLORATES DE DITHIOLE-1,2 YLIUM MONOSUBSTITUES OU DISUBSTITUES. ACTION DES ARYLAMINES SUR LE PERCHLORATE DE METHYL-4 PHENYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM.....	15
1 - Action de la diméthylamine sur les perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium.....	17
2 - Action des amines sur le perchlorate de phényl-4 dithiole-1,2 ylium.....	18
3 - Action de la diméthylamine sur les perchlorates d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium.....	22
4 - Action des arylamines sur le perchlorate de méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium.....	33
Partie expérimentale.....	40
 <u>CHAPITRE II -</u>	
MECANISME DE LA REACTION DES ALKYLAMINES AVEC LES SELS D'(ARYL-3 METHYLTHIO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM. TRANSAMINATION DES SELS D'(ALKYLAMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM.....	52
1 - Préparation des sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium symétriques.....	54
2 - Préparation des sels d'alkylammonium dissymé- triques.....	61
3 - Transamination des sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium.....	68

4 - Action des alkylamines sur les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) arylammonium.....	74
Partie expérimentale.....	80

CHAPITRE III -

ACTION DES ARYLAMINES SUR LES IODURES D'(ARYL-3 METHYLTHIO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM ET SUR LES ARYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENALS.	
TRANSAMINATION DES SELS D'(ARYL-3 ARYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ARYLAMMONIUM.....	92
1 - Action des arylamines sur les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium et sur les aryl-3 méthylthio-3 propénals.....	93
2 - Transamination des sels d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) arylammonium.....	102
Partie expérimentale.....	111

CHAPITRE IV -

SYNTHESE ET TRANSAMINATION DES SELS D'(AMINO-3 ALLYLI- DENE) AMMONIUM, D'AMINO-3 BUTENE-2 YLIDENE) AMMONIUM ET DU SEL D'(ANILINO-3 DIPHENYL-1,3 ALLYLIDENE) PHENYL- AMMONIUM.....	
1 - Synthèse et transamination des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium.....	121
2 - Synthèse et transamination des perchlorates d'(amino-3 butène-2 ylidène) ammonium.....	133
3 - Synthèse et transamination du sel d'(anilino-3 diphényl-1,3 allylidène) phénylammonium.....	134
Partie expérimentale.....	136

CHAPITRE V -

PROPRIETES DES SELS D'(AMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM ET DES IMINES CORRESPONDANTES.....	
1 - Action de l'hydrazine, de la phénylhydrazine et de l'hydroxylamine sur le perchlorate d'(aryl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium.....	143

2 - Hydrolyse des sels d'(amino-3 aryl-3 allylidène) ammonium.....	145
3 - Synthèse de sels d'(amino-3 aryl-3 allylidène) ammonium nitrés ou halogénés sur le carbone 2.....	150
4 - Méthylation des N-aryl aryl-1 diméthylamino-3 propénimines.....	163
5 - Acétylation des N-aryl aryl-3 arylamino-3 propénimines.....	164
Partie expérimentale.....	172

CHAPITRE VI -

STRUCTURE ET REACTIVITE DES SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM.....	186
1 - Structure des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium.	186
2 - Réactivité des sels d'(amino-3 aryl-3 allylidène) ammonium.....	198

<u>CONCLUSION</u>	206
-------------------------	-----

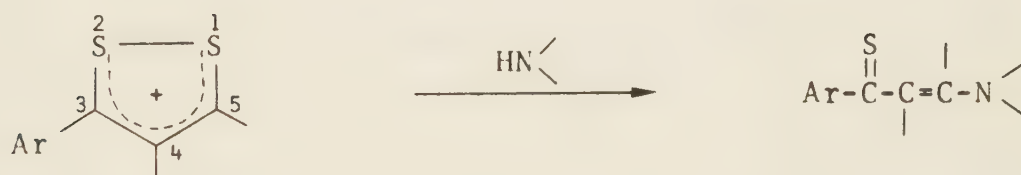
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	218
----------------------------	-----

<u>METHODES DE MESURE</u>	222
---------------------------------	-----

<u>INDEX</u>	224
--------------------	-----

INTRODUCTION

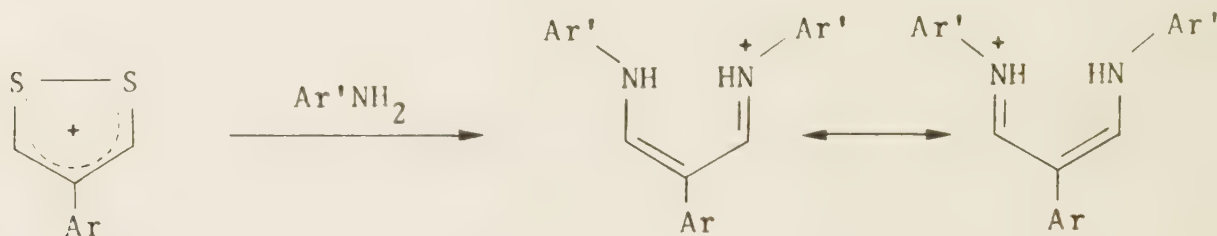
La réaction opposant les amines aux sels de dithiole-1,2-ylum a été largement exploitée (1, 2) :



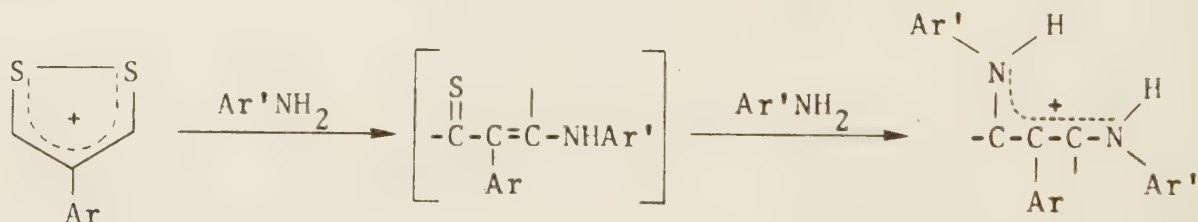
Le vinylogue de thioamide N-substitué ou N,N-disubstitué résultant se forme consécutivement à l'attaque nucléophile du carbone 5 par l'amine avec conservation du soufre en position 2.

Jusqu'ici les travaux consacrés aux vinylogues de thioamides n'avaient pas signalé de réactions secondaires malgré la modestie de certains rendements.

Toutefois, nous avons relevé (3, 4) le comportement particulier des arylamines vis-à-vis des sels de dithiolylium ne possédant pas de substituants en position 3 et 5 :



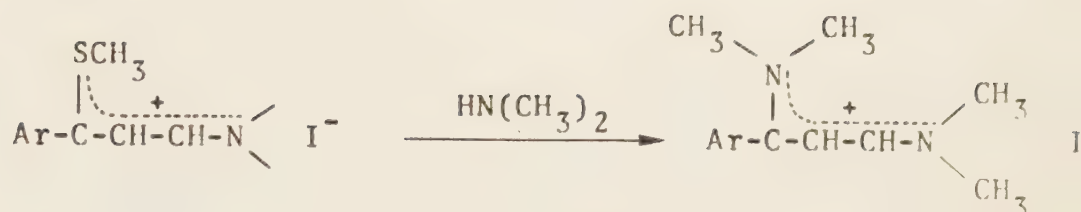
Les auteurs admettent la formation intermédiaire d'un composé instable, le vinylogue de thioformamide qui réagirait ensuite avec une seconde molécule d'amine :



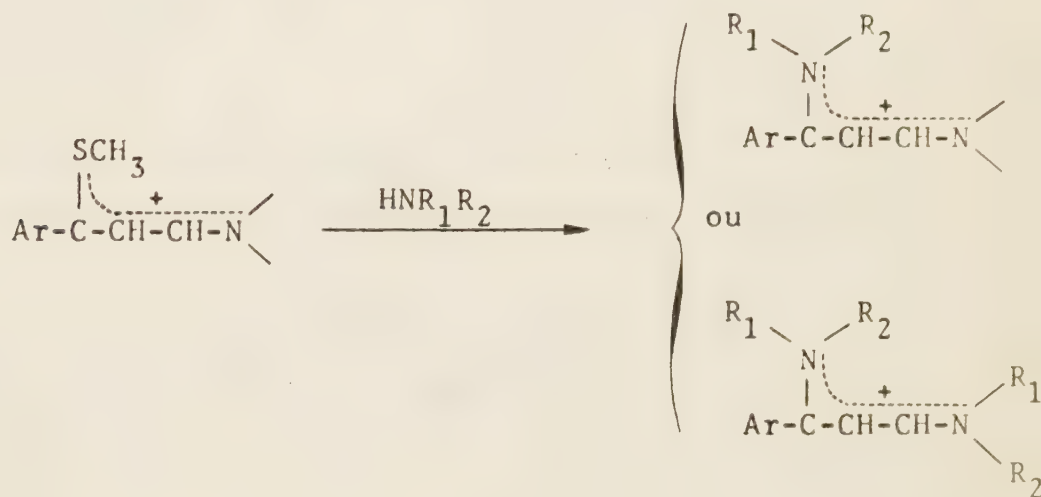
Les sels d'amino-iminium ci-dessus nous ont incité à une exploration plus complète des produits réactionnels.

Dans la première partie de notre étude nous avons donc réexaminé la réaction des amines (plus particulièrement de la diméthylamine) avec les sels de dithiole-1,2 ylium diversement substitués.

La recherche d'un recouplement de structure pour les sels d'amino-iminium* nous a ensuite conduit à opposer la diméthylamine aux iodures de (méthylthio-3 allylidène) ammonium :

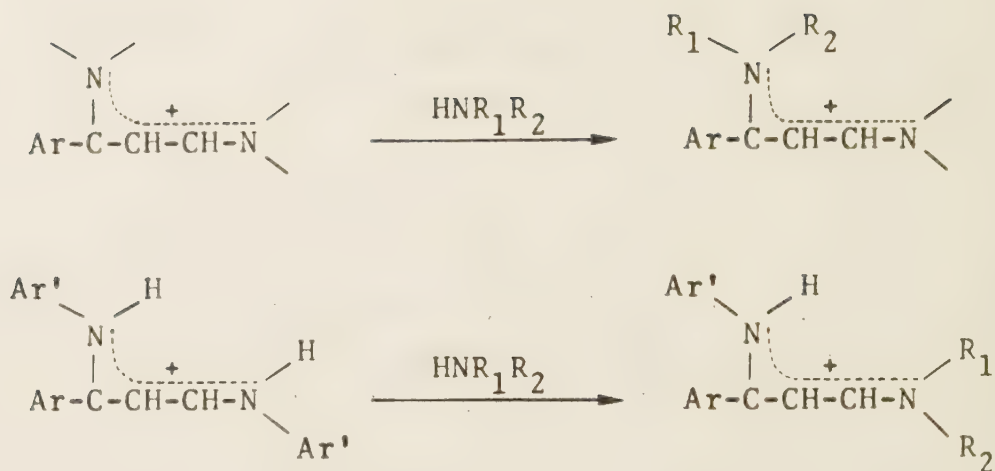


Par la suite, dans les deuxième et troisième parties, nous avons généralisé cette réaction à d'autres amines afin de préparer une série de sels d'amino-iminium qui n'étaient pas accessibles par les méthodes décrites en première partie :

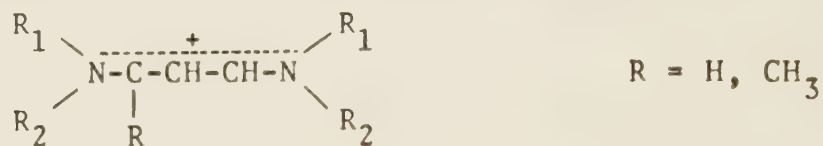


La complexité des résultats obtenus nous a conduit à approfondir le mécanisme des réactions ci-dessus.

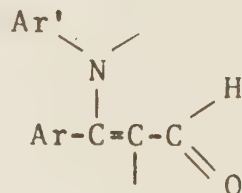
Cette recherche nous a aussi fourni des renseignements intéressants sur la réactivité des sels d'amino-iminium qui se prêtent facilement à la réaction de transamination :



Dans la quatrième partie nous avons mis à profit cette dernière réaction pour préparer des sels d'amino-iminium du type suivant



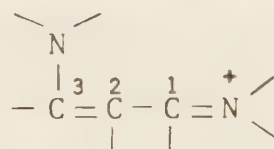
La cinquième partie se rapporte à l'examen de quelques propriétés chimiques des sels décrits. L'hydrolyse sélective de certains de ces sels permet d'accéder à une famille de composés peu connus, les amino-3 propénals :



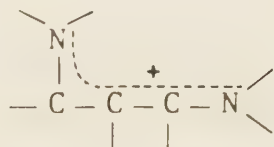
Enfin, la dernière partie est consacrée à l'étude structurale des sels que nous avons synthétisés ainsi qu'à l'étude de leur réactivité.

*Remarques

- Dans la suite, les sels d'amino-iminium seront dénommés sels d'(amino-3 allylidène) ammonium en attribuant arbitrairement à l'enchaînement carboné les indices suivants :



- Nous conviendrons néanmoins de représenter ces composés en délocalisant la charge positive :



- Nous conviendrons aussi, que l'appellation symétrique (ou dissymétrique) attribuée fréquemment à ces sels, concerne les groupements amino liés aux carbones 1 et 3, abstraction faite des autres substituants de l'enchaînement carboné.

Un rappel bibliographique présenté suivant l'ordre chronologique sera suivi de l'exposé des résultats ainsi subdivisé :

CHAPITRE I

Action des alkylamines sur les perchlorates de dithiole-1,2 ylium monosubstitués ou disubstitués. Action des arylamines sur le perchlorate de méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium.

CHAPITRE II

Mécanisme de la réaction des alkylamines avec les sels d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium. Transamination des sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) ammonium.

CHAPITRE III

- Action des arylamines sur les iodures d'(aryl-3 méthylthio allylidène) ammonium et sur les aryl-3 méthylthio-3 propénals.

- Transamination des sels d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) arylammonium.

CHAPITRE IV

Synthèse et transamination des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium, d'(amino-3 butène-2 ylidène) ammonium et du sel d'(anilino-diphényl-1,3 allylidène) phénylammonium.

CHAPITRE V

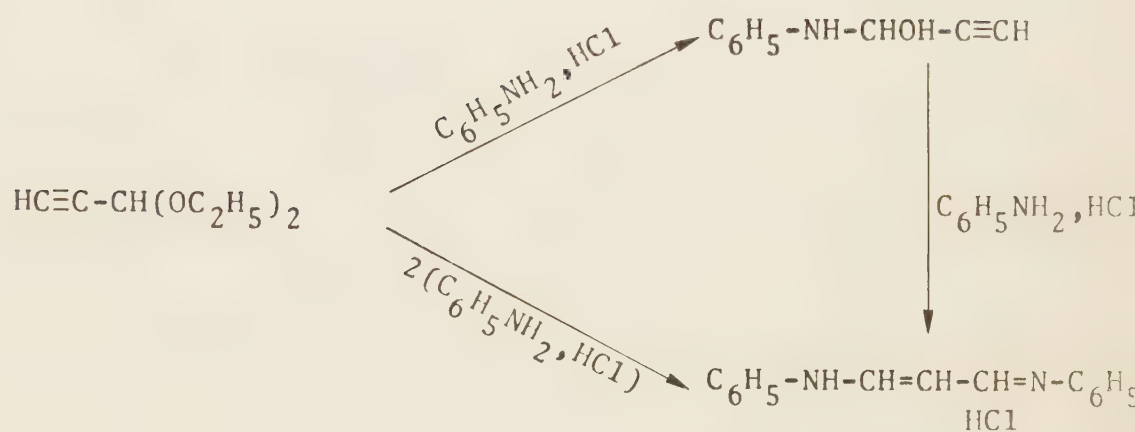
Propriétés des sels d'(amino-3 aryl-3 allylidène) ammonium et des imines correspondantes.

CHAPITRE VI

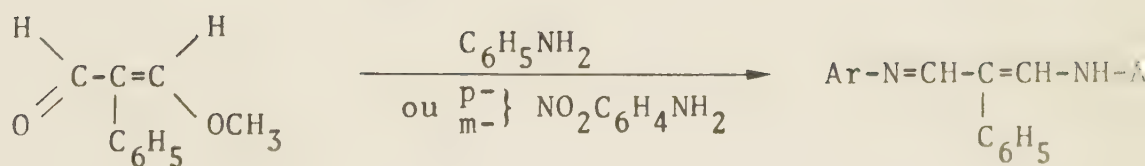
Structure et réactivité des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium.

RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

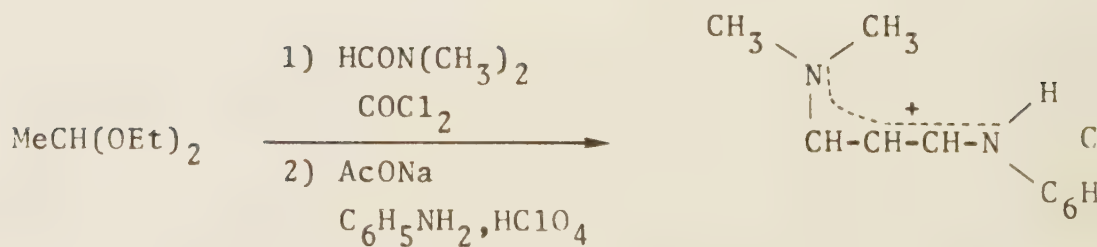
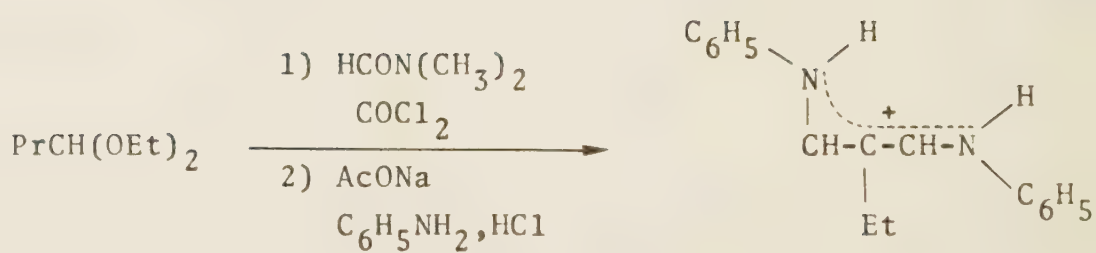
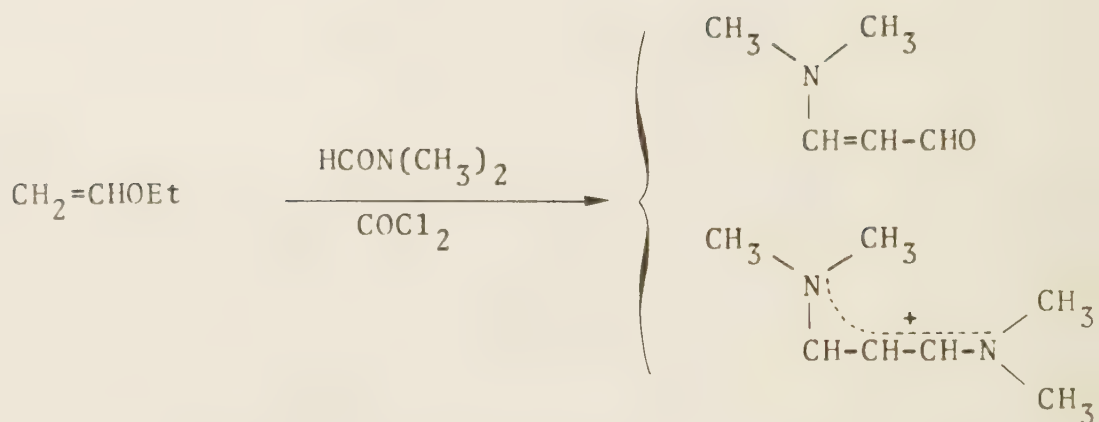
1903 : CLAISEN (5)



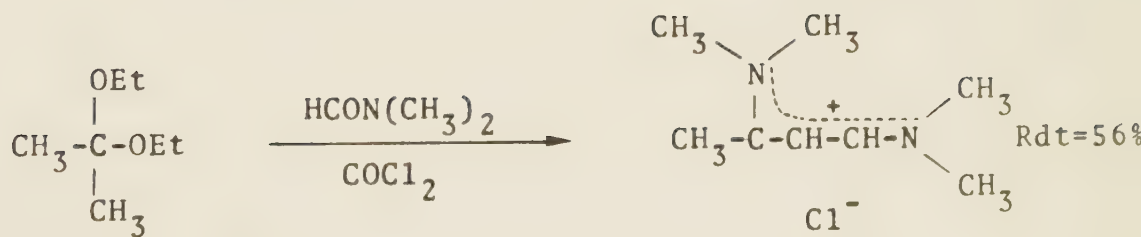
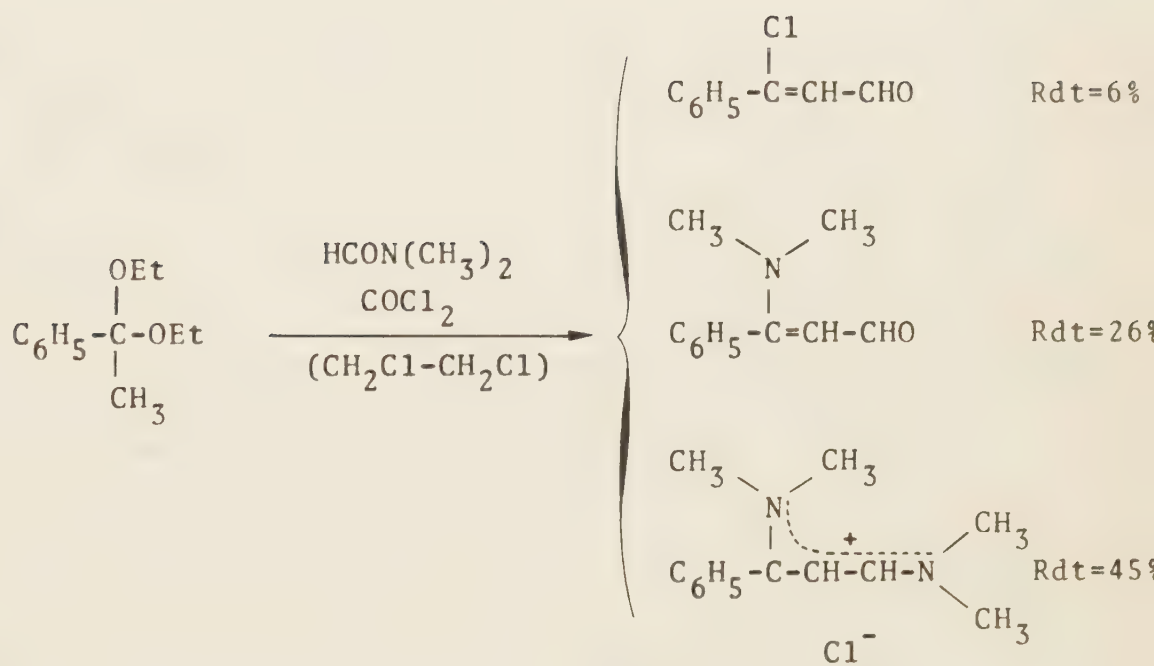
1927 : H. RUPE et A. HUBER (6)



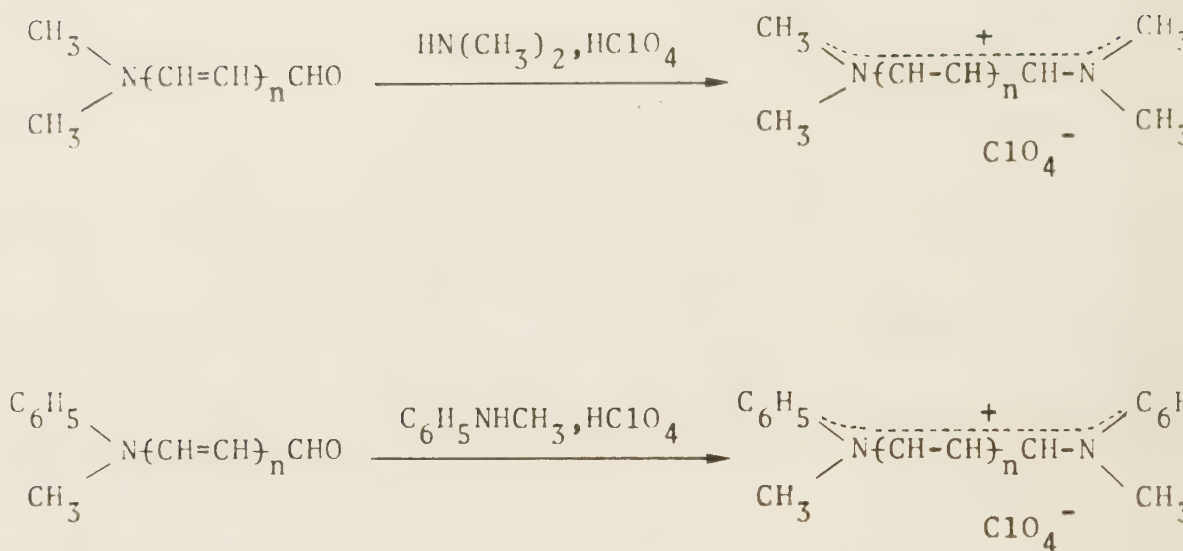
1957 : Z. ARNOLD et F. SORM (7)



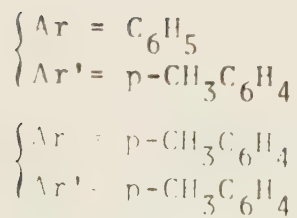
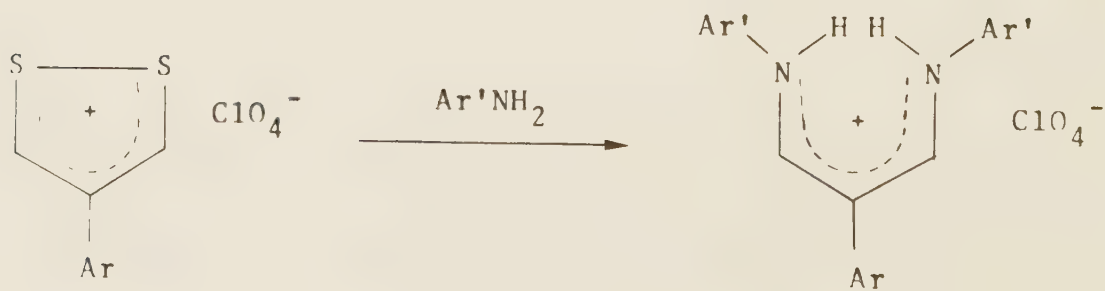
1958 : Z. ARNOLD et J. ZEMLICKA (8)



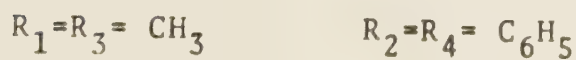
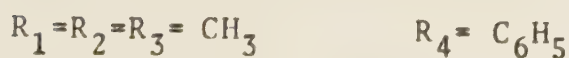
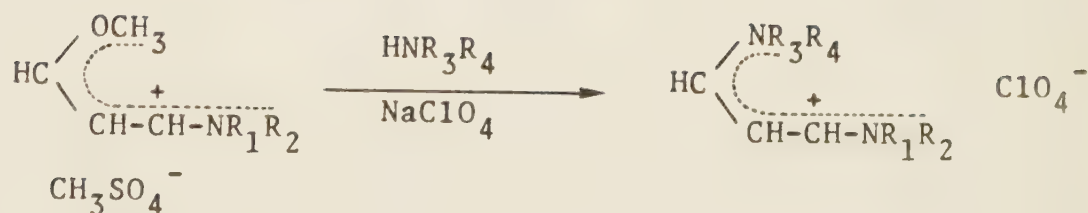
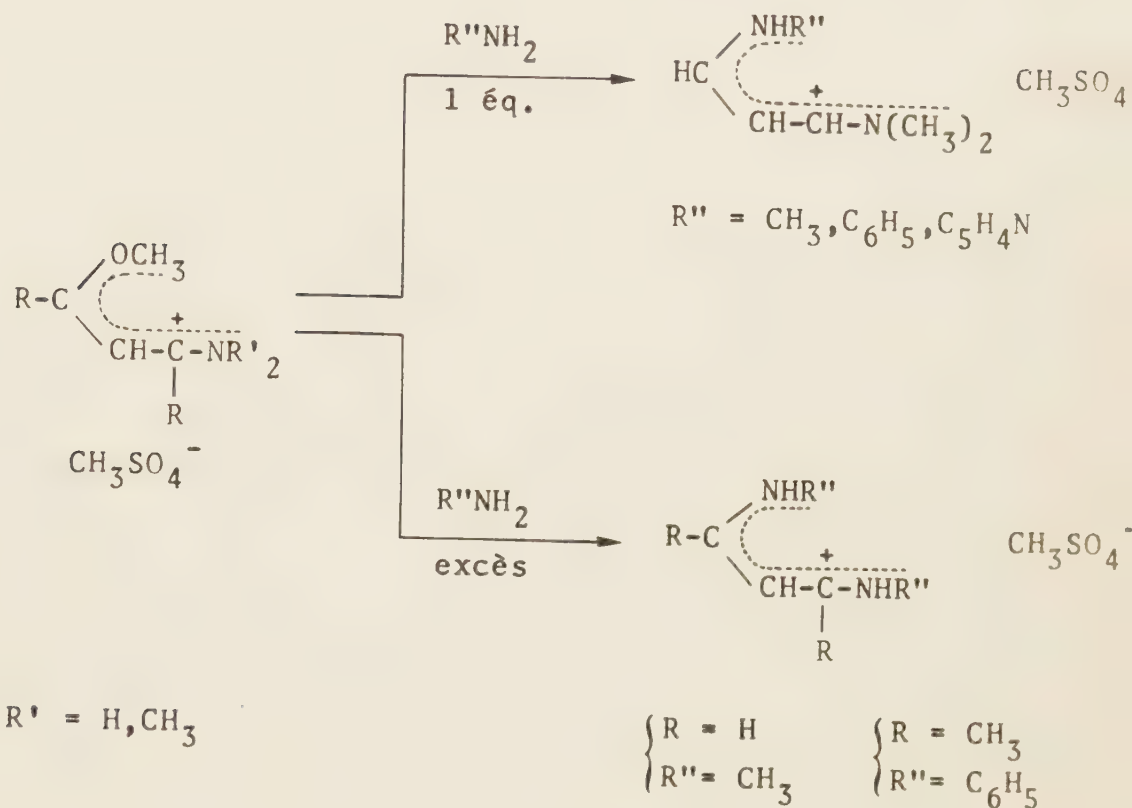
1960 : S.S. MALHOTRA et M.C. WHITING (9)



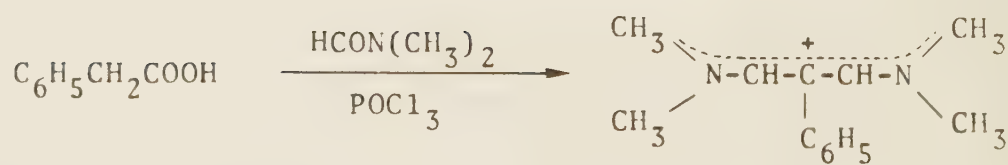
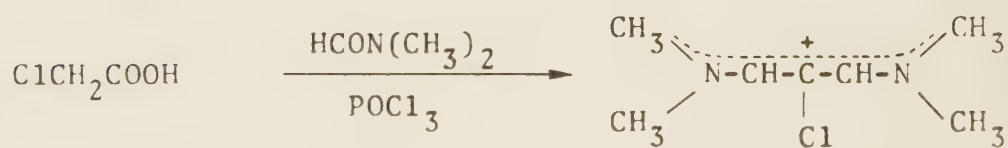
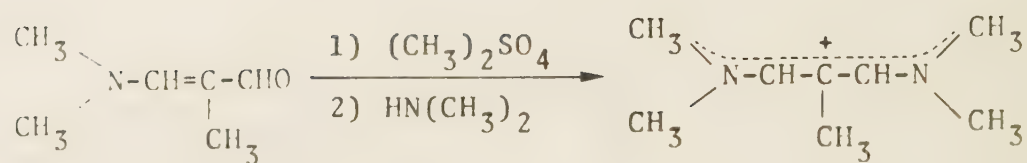
1965 : C. PAULMIER, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H (3)



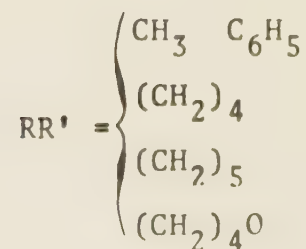
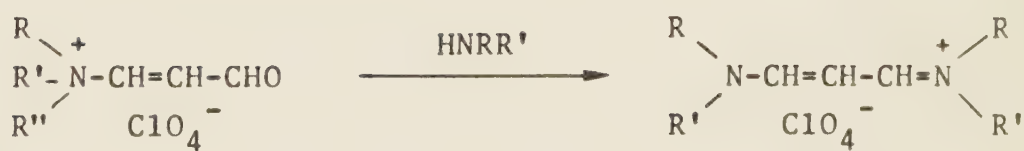
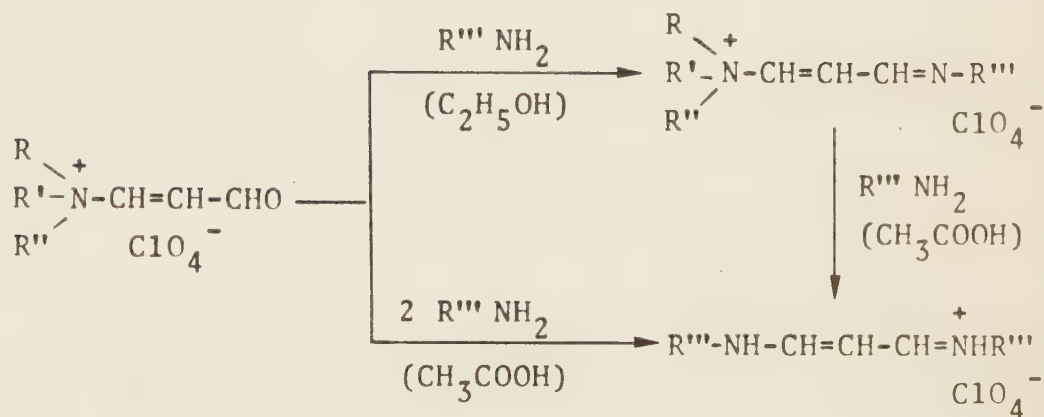
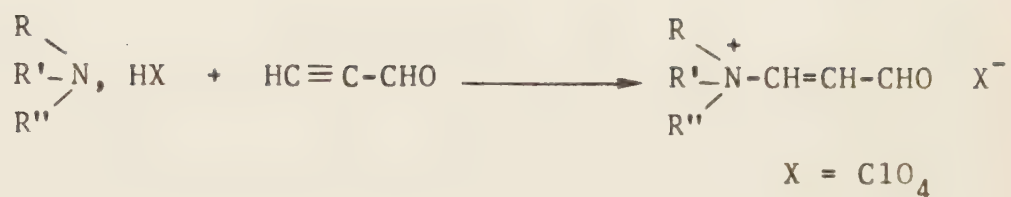
1968 : H. BREDERECK, F. EFFENBERGER, D. ZEYFANG et K.A. HIRSCH (10)



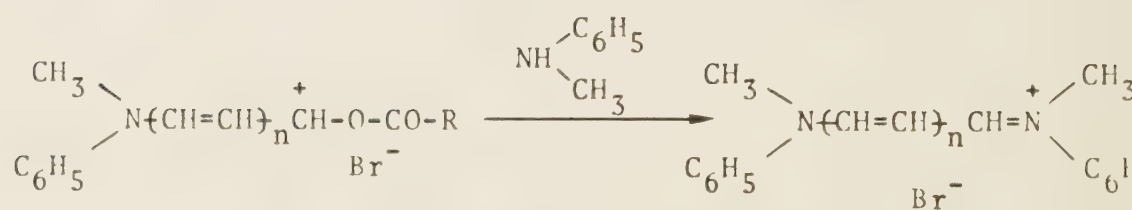
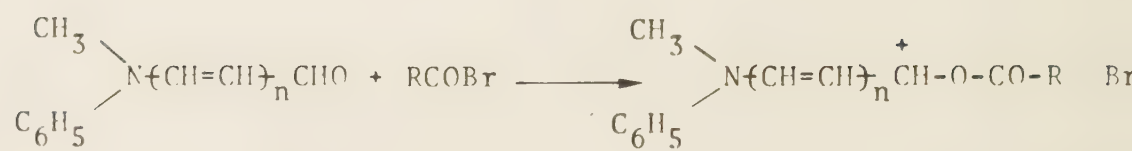
1969 : Ch. JUTZ, R. KIRCHLECHNER et H.J. SEIDEL (11)



1969 : G.W. FISCHER (12)



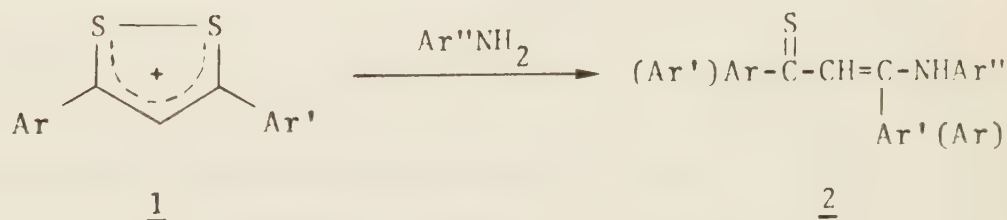
1970 : H.G. NORDMANN et F. KRÖHNKE (13)



CHAPITRE I

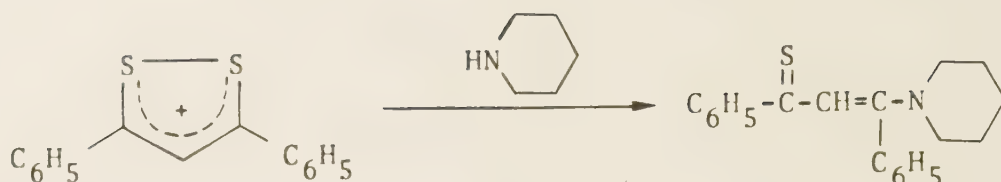
ACTION DES ALKYLAMINES SUR LES PERCHLORATES DE DITHIOLE-1,2 YLIUM MONOSUBSTITUES OU DISUBSTITUES. ACTION DES ARYLAMINES SUR LE PERCHLORATE DE METHYL-4 PHENYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM

G. DUGUAY (14) a étudié l'action des arylamines sur les perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium 1 :



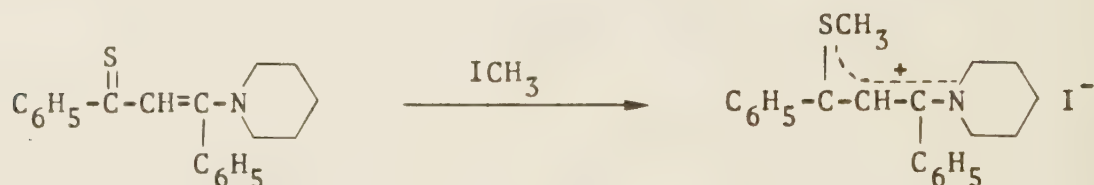
Si le sel est symétriquement substitué ($\text{Ar} = \text{Ar}'$), la réaction conduit naturellement à une seule aminopropènethione 2. Si les substituants Ar et Ar' sont différents, l'attaque de l'amine conduit soit à une aminopropènethione unique soit au couple d'aminopropènethiones isomères.

Au sujet de l'action des alkylamines sur les sels de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium, nous n'avons relevé qu'une seule référence bibliographique. En opposant la pipéridine au perchlorate de diphényl-3,5 dithiole-1,2 ylium, LEAVER (4) a obtenu la diphényl-1,3 pipéridino-3 propène-2 thione-1 :

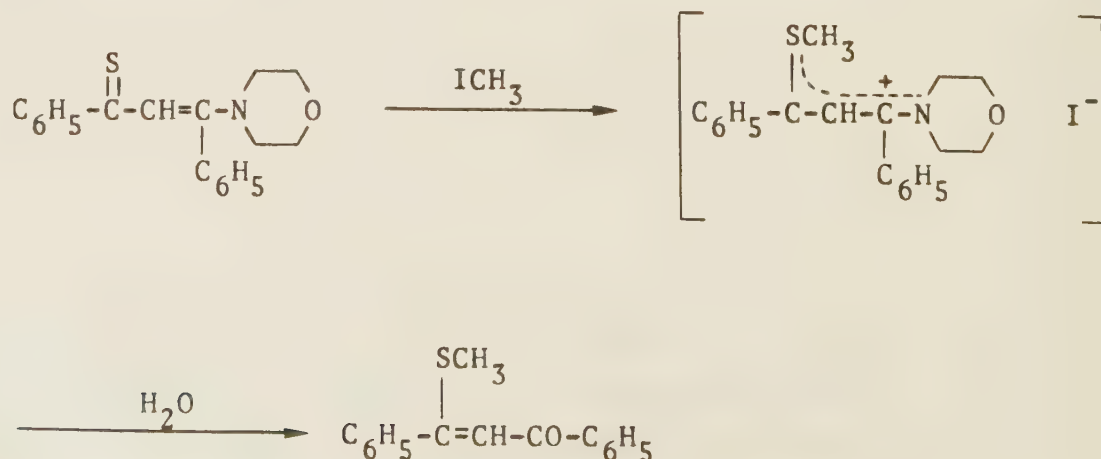


Nous avons reproduit la réaction de LEAVER : la purification de l'aminopropènethione est délicate et nous n'avons pas obtenu d'analyse centésimale satisfaisante. Il en va de même pour la morpholino-3 diphényl-1,3 propène-2 thione-1 que nous avons préparée selon le même mode opératoire.

Les spectres de RMN de ces deux composés sont néanmoins en accord avec la structure aminopropènethione. L'analyse centésimale du dérivé iodométhylé de l'un d'entre eux est d'ailleurs conforme :



Quant au dérivé iodométhylé de l'autre aminopropènethione, il s'hydrolyse spontanément conduisant à la méthylthio-3 diphényl-1,3 propène-2 one-1 (15) :

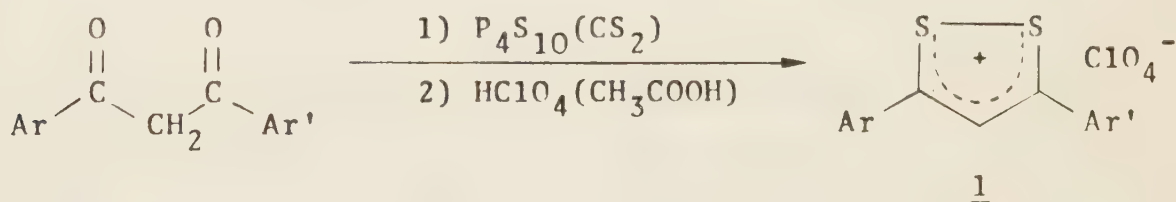


Nous allons examiner maintenant le comportement de la diméthylamine vis-à-vis des sels de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium.

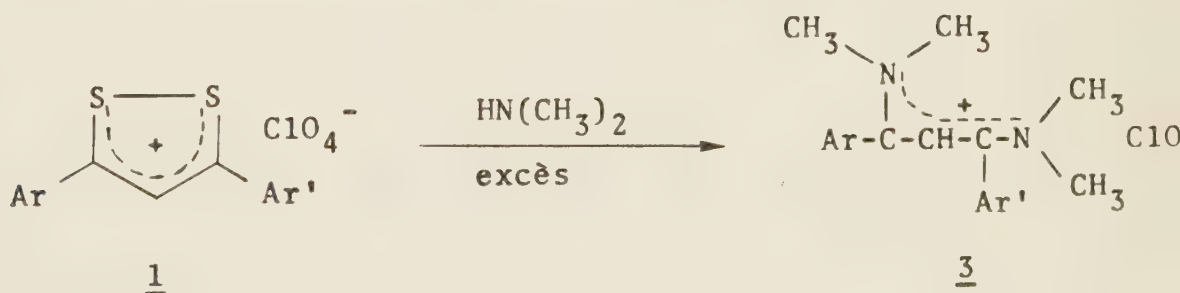
A la lumière des résultats obtenus, nous compléterons l'étude de la réaction des amines sur divers sels de dithiole-1,2 ylium mono-substitués ou disubstitués.

1 - ACTION DE LA DIMETHYLAMINE SUR LES PERCHLORATES DE DIARYL-3,5 DITHIOLE-1,2 YLIUM

Les perchlorates de diaryl-3,5 dithiole-1,2 ylium 1 ont été préparés selon DUGUAY (14) : action du pentasulfure de phosphore sur les β -dicétones en solution dans le sulfure de carbone suivie d'un traitement par une solution acétique d'acide perchlorique.



En opposant la diméthylamine aux sels de dithiolylium 1, nous n'avons pas obtenu d'aminopropènethione. Quelles que soient les proportions de réactifs utilisées, le seul composé isolable est un sel de (diaryl-1,3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium 3 :



La formule des composés 3 a été déduite des analyses élémentaires et de l'examen des spectres de RMN.

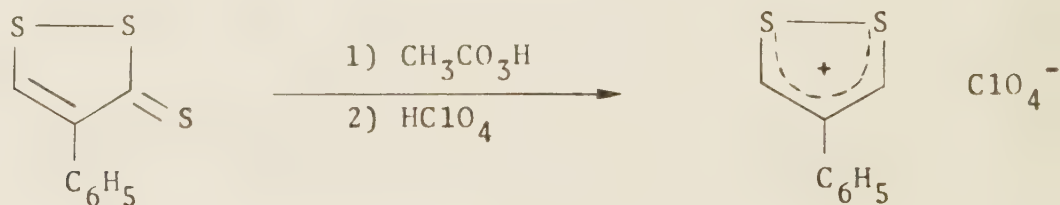
La même réaction reproduite avec d'autres amines utilisées en excès n'a pas permis de mettre en évidence la formation des sels d'ammonium correspondants.

Les températures de fusion et les rendements relatifs aux composés 3 figurent au tableau I ; le tableau II donne les renseignements de RMN.

La structure (configuration/conformation) des composés 3 sera discutée au chapitre VI à la lumière des renseignements recueillis aux chapitres I, II, III, IV et V.

2 - ACTION DES AMINES SUR LE PERCHLORATE DE PHENYL-4 DITHIOLE-1,2 YLIUM

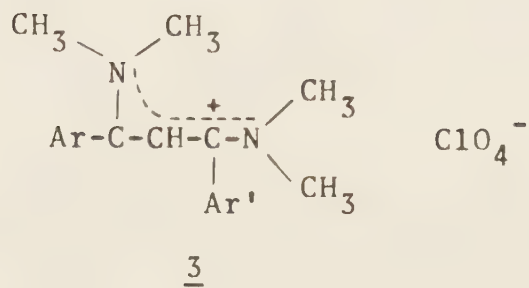
Le perchlorate de phényl-4 dithiole-1,2 ylium a été préparé selon KLINGSBERG (16), par oxydation peracétique de la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3 suivie d'un traitement par l'acide perchlorique :



En opposant ce perchlorate aux alkylamines utilisées en excès, nous avons obtenu les perchlorates de (dialkylamino-3 phényl-2 allylidène dialkylammonium 4 :

TABLEAU I

Perchlorates de (diaryl-1,3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium



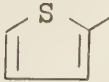
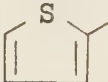
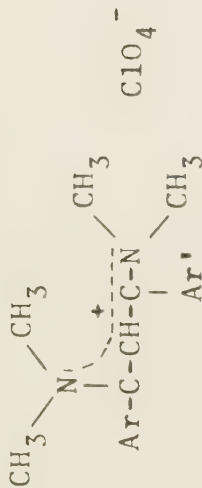
Ar	Ar'	F°C	Rdt %
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	196-197	75
C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	148-149	72
C ₆ H ₅		175-177	72
p-ClC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	202-204	70
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	234-235	70
		194-196	70

TABLEAU II

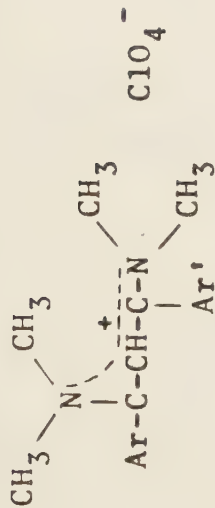
Spectres de RMN des perchlorates de (diaryl-1,3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium : (solvant CDCl₃)



3

Composés	Ar Ar'	INTERPRETATION		
		Ar	Ar'	H -NCH ₃
<u>3a</u>	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅			3,55 (6H) et 2,92 (6H) (s)
<u>3b</u>	C ₆ H ₅ p-CH ₃ OC ₆ H ₄	6,97 (s)	6,54 et 6,86 (2d) ΣJ = 8,3 Hz	3,52 (6H) et 2,93 (6H) (s)
<u>3c</u>	C ₆ H ₅ 	7,08 (s.e)	H ₄ 6,66 (2d) H ₃ 6,80 (2d) H ₅ 7,27 (2d) J ₃₋₄ = 3,6Hz J ₃₋₅ = 1,6Hz J ₄₋₅ = 4,6Hz	3,52 (3H) 3,28 (6H) et (s) 2,97 (3H) (s)

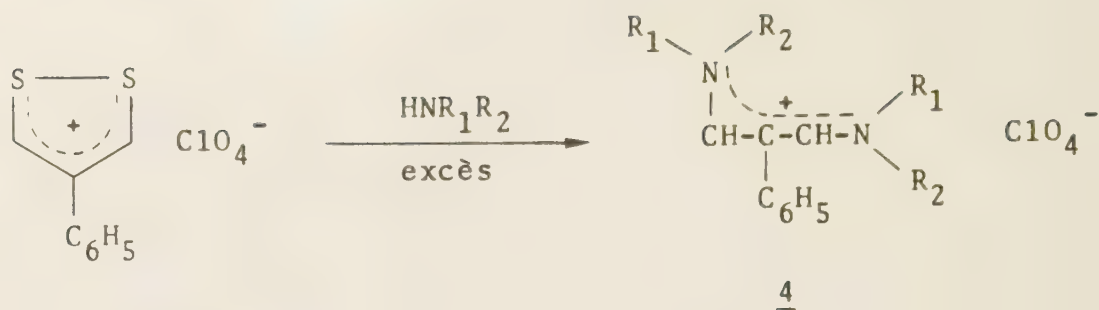
TABLEAU II (suite)



3

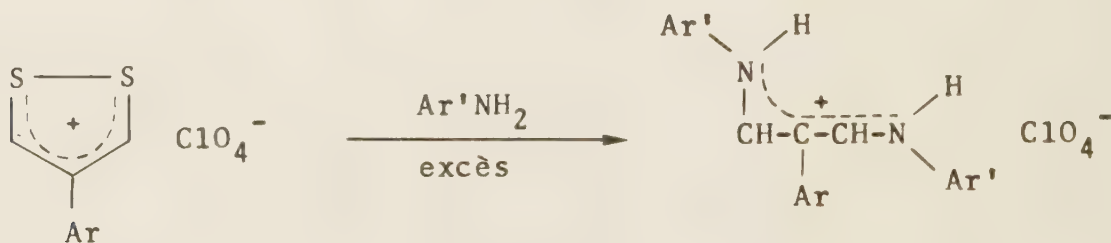
Composés	Ar Ar'	INTERPRETATION			
		Ar	Ar'	H	-N CH ₃
<u>2d</u>	p-ClC ₆ H ₄ p-CH ₃ OC ₆ H ₄	6,95 (s)	6,57 et 6,87 (2d) ΣJ = 8,6 Hz	5,63 (s)	3,50 (6H) et 2,88 (6H) (s) (s)
<u>2e</u> *	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ p-CH ₃ OC ₆ H ₄	7,03 (s)		7,03 (s)	3,63 (12H) (s)
<u>2f</u>	 	H ₄ 6,83 H ₃ 6,95 H ₅ 7,38	(2d) (2d) (2d) J ₃₋₄ = 3,6 Hz J ₃₋₅ = 1,5 Hz J ₄₋₅ = 4,7 Hz	5,72 (s)	3,32 (12H) (s)

* solvant CF₃COOD



Les températures de fusion et les rendements relatifs aux composés 4 figurent au tableau III ; le tableau IV donne les renseignements de RMN.

Des composés du même type avaient déjà été signalés par PAULMIER (3) et LEAVER (4). Ces auteurs avaient uniquement décrit la réaction des arylamines.

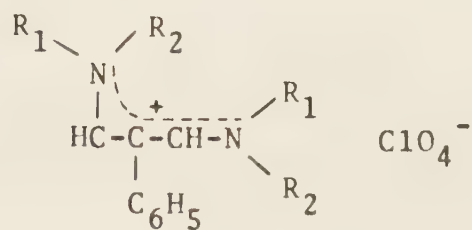


3 - ACTION DE LA DIMETHYLAMINE SUR LES PERCHLORATES D'ARYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM

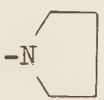
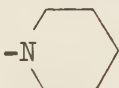
Les perchlorates d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium 5 ont été préparés selon KLINGSBERG (16) : action de l'eau oxygénée sur les aryl-5 dithiole-1,2 thiones-3 en solution acétique suivie d'un traitement par

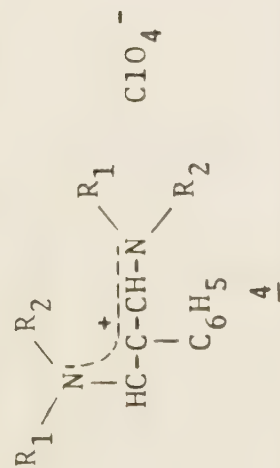
TABLEAU III

Perchlorates de (dialkylamino-3 phényl-2 allylidène) dialkylammonium



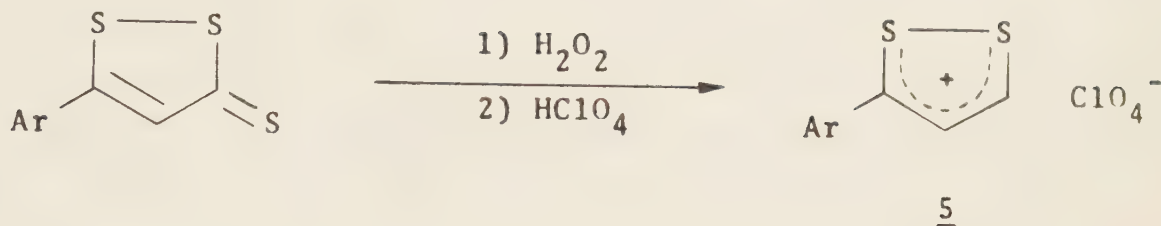
4

$-\text{NR}_1\text{R}_2$	F° C (Réf.)	Rdt %
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	200 (17)	78
$-\text{N}$ 	215 - 218	13
$-\text{N}$ 	236 - 240	66
$-\text{N}$ 	253 - 256	80

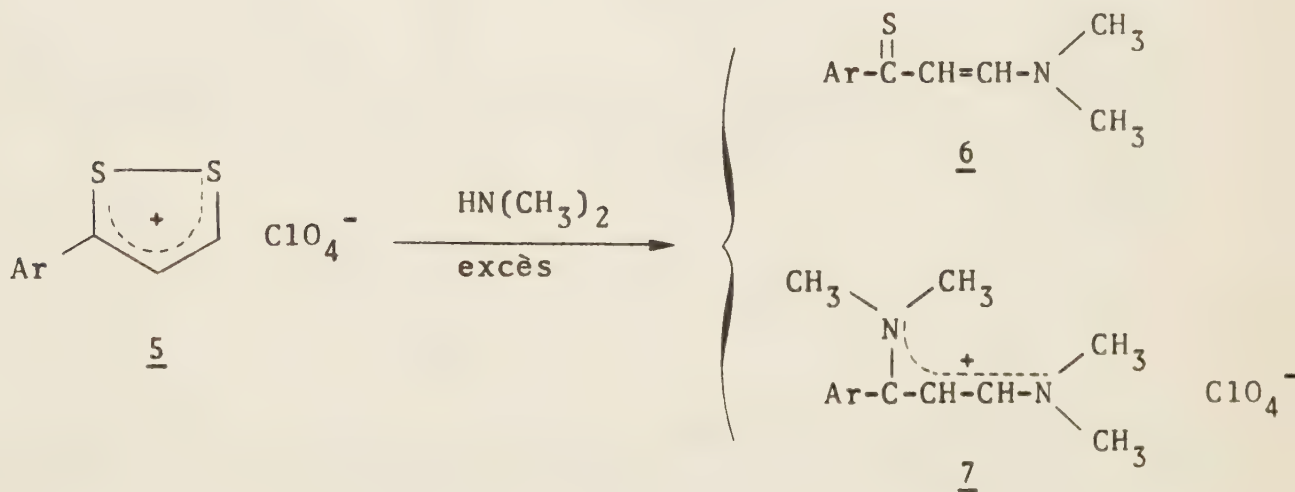


Composés (solvant)	$-NR_1R_2$	INTERPRETATION		
		$-NR_1R_2$	C_6H_5	CH
<u>4a</u> ($CDCl_3$)	$-N(CH_3)_2$	2,51 et 3,35 (2s)	7,37 (s)	7,78 (s)
<u>4b</u> (DMSO)		$\begin{matrix} CH_2 & 2,48 \text{ à } 2,78 \\ \alpha \text{ de } N & 3,60 \text{ à } 3,88 \\ & (2 \text{ s.e}) \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_2 & 1,62 \text{ à } 1,90 \\ \beta \text{ de } N & (s.e) \end{matrix}$	7,37 (s)	7,91 (s)
<u>4c</u> (DMSO)		$\begin{matrix} CH_2 & 2,70 \text{ à } 3,00 \\ \alpha \text{ de } N & 3,38 \text{ à } 3,66 \\ & (2 \text{ s.e}) \end{matrix}$ $\begin{matrix} CH_2 & 1,56 \\ \beta, \gamma \text{ de } N & (s.e) \end{matrix}$	7,42 (s)	7,68 (s)
<u>4d</u> (DMSO)		$\begin{matrix} CH_2 & 2,90 \text{ et } 3,58 \\ \alpha \text{ de } N & (2 \text{ s.e}) \\ CH_2 & 3,58 \\ \beta \text{ de } N & (s.e) \end{matrix}$	7,43 (s)	7,77 (s)

l'acide perchlorique.



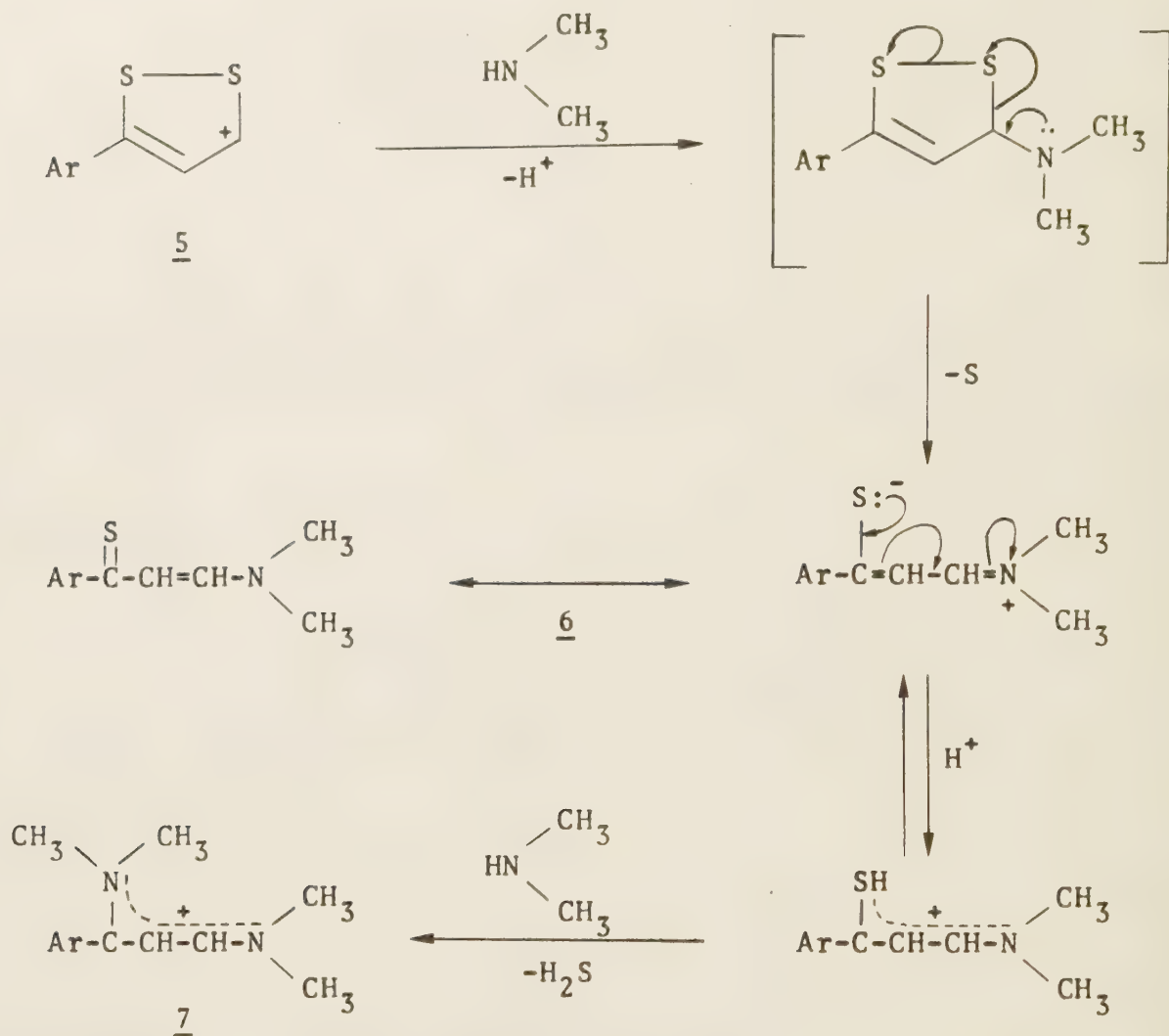
Par action de la diméthylamine en excès sur les perchlorates 5 nous obtenons à la fois l'aminopropènethione 6 (18) (19) et le sel d'ammonium 7 :



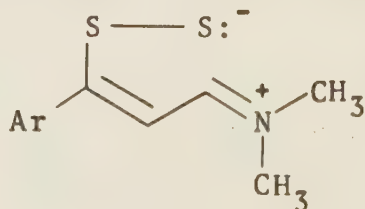
L'évolution de la réaction dépend de la quantité de diméthylamine utilisée : la formation du sel d'ammonium est favorisée lorsque la concentration en amine augmente. Le rendement en aminopropènethione est maximum (60 % ; Ar = p-CH₃OC₆H₄) lorsque nous utilisons deux équivalents d'amine pour une mole de sel. Le rendement est abaissé à 38 % lorsque l'amine est utilisée en très large excès (30 équivalents).

Le même phénomène n'a pas été observé avec les autres amines : le rendement en aminopropènethione (18) (20) reste approximativement constant quelle que soit la concentration en amine et nous n'avons jamais mis en évidence la formation de sel d'ammonium.

Nous avons établi un mécanisme possible de formation des sels 7 :

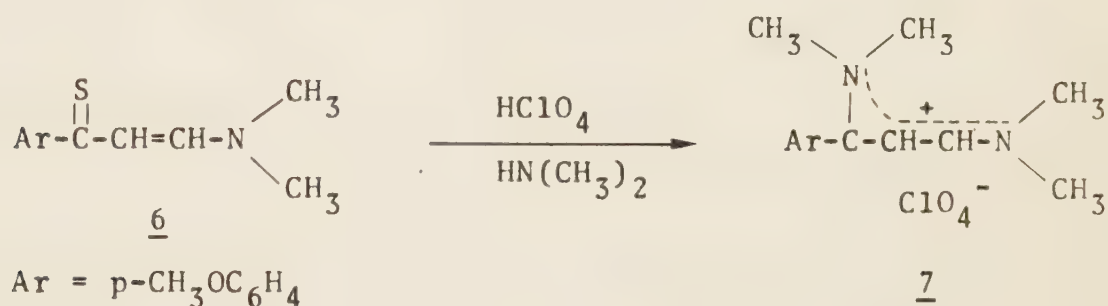


Il y aurait, en premier lieu, attaque de l'amine sur le carbone 5 du sel de dithiolylium suivie d'une déprotonation de l'azote. Le doublet libre de l'azote "assiste" alors l'ouverture du cycle dithiolique en :

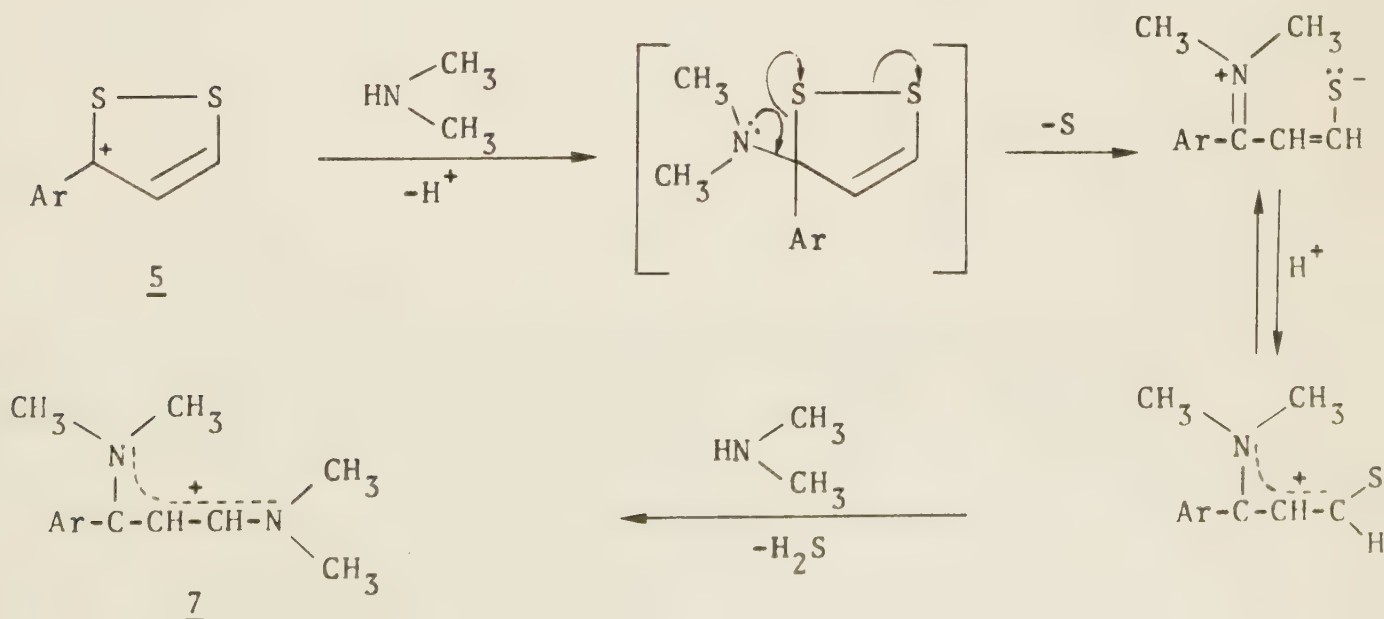


On sait qu'en milieu non acide, le disulfane H-S-S-H et les hydrodisulfures R-S-S-H (ou leurs anions) perdent facilement un atome de soufre. Dans le cas envisagé, après perte d'un atome de soufre, l'aminopropènethione 6 entre dans un équilibre acido-basique. La forme acide peut alors subir une attaque nucléophile de la part d'une molécule d'amine et donner, après désulfhydratation, le sel 7.

Ce mécanisme semble bien confirmé par la réaction suivante : l'action de la diméthylamine sur l'aminopropènethione 6, en milieu perchlorique, fournit le sel d'ammonium 7 avec un rendement de 8 %.



Etant donnée la modicité du rendement de la réaction ci-dessus, la formation du sel 7 n'est vraisemblablement pas univoque. Le carbone 3 lié au substituant arylé intervient probablement aussi comme site électrophile :



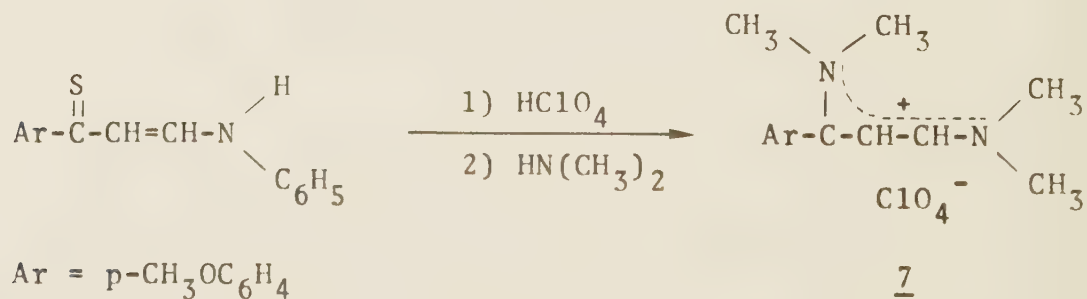
Le vinylogue de thioformamide intermédiaire, instable, n'ayant jamais été isolé, il n'a donc pas été possible de confirmer directement ce second mécanisme.

Néanmoins, si la formation des perchlorates de (diaryl-1,3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium 3 implique le passage par un vinylogue de thioamide, l'obtention des perchlorates de (dialkylamino-3 phényl-2 allylidène) dialkylammonium 4 nécessite le stade intermédiaire vinylogue de thioformamide.

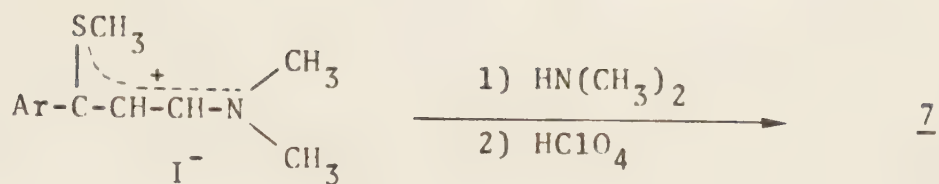
Dans le cas des sels d'(aryl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium 7, les deux mécanismes décrits semblent donc devoir être envisagés.

Les sels 7 ont été également préparés par trois autres méthodes qui confirment leur structure.

La première réside en l'action de la diméthylamine en milieu perchlorique sur l'anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 thione-1 (18) (protonation suivie d'attaque par la diméthylamine). La substitution du groupement -SH est accompagnée de la transamination du groupement anilino :



La seconde utilise la réaction de substitution nucléophile (21) du groupement amino au groupement méthylthio-SCH₃ : l'action de la diméthylamine sur les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) diméthylammonium (22) suivie d'un traitement par l'acide perchlorique fournit les sels 7 :



La diméthylamine en excès a aussi été opposée au perchlorate de p-méthoxyphényl-5 phényl-2 isothiazolium (23). L'ouverture du cycle est accompagnée d'une transamination et conduit au sel d'ammonium 7 :



Les températures de fusion et les rendements relatifs aux aminopropénethiones et aux sels d'ammonium figurent au tableau V.

Nous donnons dans les tableaux VI et VII l'interprétation des spectres de RMN. L'examen des spectres des sels d'ammonium 7 révèle un couplage $J_{\text{CH}-\text{CH}}$ de l'ordre de 12 Hz.

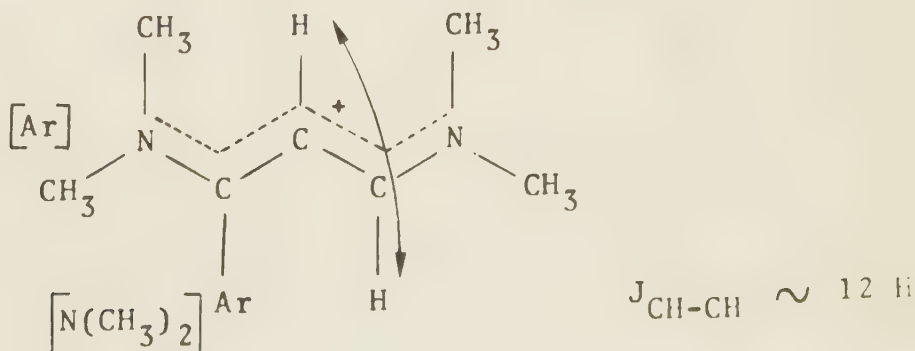
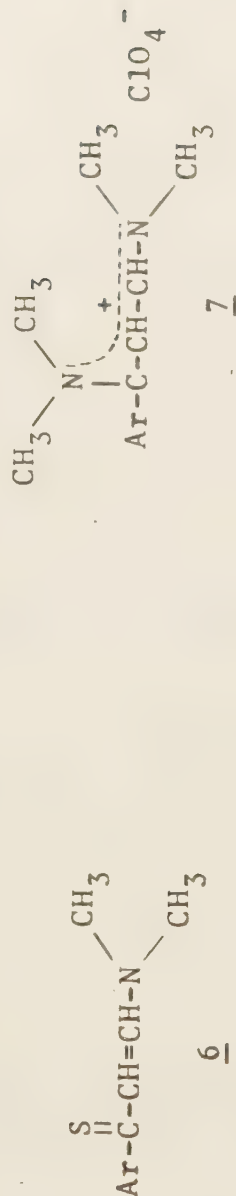


TABLEAU V

Aryl-1 diméthylamino-3 propène-2 thiones-1
 Perchlorates d'(aryl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium



Ar							
THIOKETONE	F°C	C ₆ H ₅	p-BrC ₆ H ₄	p-ClC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	
	Rdt %	116-117	113-115	120-121	133-135	101-102	
SEL D'AMMONIUM	F°C	143	177-178	171-172	198	185	
	Rdt %	40	53	48	21	47	

TABLEAU VI

Spectres de RMN des aryl-1 diméthylamino-3 propène-2 thiones-1 : (solvant CDCl_3)



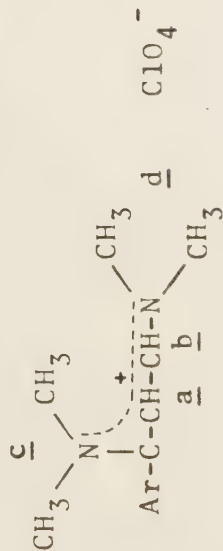
6

Composés	Ar	INTERPRETATION		
		H_a	H_b	J_{ab}
<u>6a</u> *	C_6H_5			
<u>6b</u>	$\text{p-BrC}_6\text{H}_4$	6,63 (d)	8,30 (d)	11,6 Hz
<u>6c</u>	$\text{p-ClC}_6\text{H}_4$	6,45 (d)	8,03 (d)	11,8 Hz
<u>6d</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	6,54 (d)	8,13 (d)	11,7 Hz
<u>6e</u>	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	6,62 (d)	8,31 (d)	12,0 Hz

* Ce composé a fait l'objet d'une étude de RMN en température (24).

TABLEAU VII

Spectres de RMN des perchlorates d'(aryl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium :
(solvant CDCl_3)



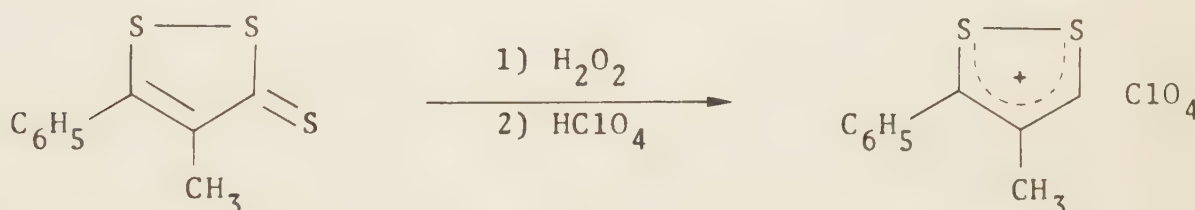
7

Composés	Ar	INTERPRETATION					
		Ar	H_a	H_b	J_{ab}	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2^c$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2^d$
<u>7a</u>	C_6H_5	7,42 (m)	5,55 (d)	6,71 (d)	11,8 Hz	3,21 (3H) (s) et 3,16 (3H) (s)	3,45 (3H) (s) et 3,01 (3H) (s)
<u>7b</u>	p- BrC_6H_4	7,25 et 7,66 (2d) $\Sigma J = 8,4$ Hz	5,52 (d)	6,72 (d)	11,8 Hz	3,20 (6H) (s)	3,42 (3H) (s) et 3,02 (3H) (s)
<u>7c</u>	p- ClC_6H_4	7,43 (m)	5,53 (d)	6,77 (d)	11,8 Hz	3,20 (6H) (s)	3,43 (3H) (s) et 3,03 (3H) (s)
<u>7d</u>	p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	7,44 (s)	5,56 (d)	6,72 (d)	11,9 Hz	3,22 (3H) (s) et 3,17 (3H) (s)	3,44 (3H) (s) et 3,02 (3H) (s)
<u>7e</u>	p- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	7,02 et 7,25 (2d) $\Sigma J = 8,9$ Hz	5,52 (d)	6,77 (d)	11,8 Hz	3,19 (3H) (s) et 3,17 (3H) (s)	3,42 (3H) (s) et 3,02 (3H) (s)

Ce couplage justifie la disposition trans de ces deux hydrogènes car il s'agit d'un système délocalisé à déficit électronique*.

4 - ACTION DES ARYLAMINES SUR LE PERCHLORATE DE METHYL-4 PHENYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM

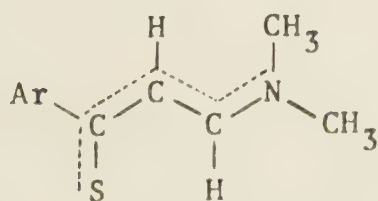
Le perchlorate de méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium a été préparé selon le mode opératoire décrit pour la synthèse des sels d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium :



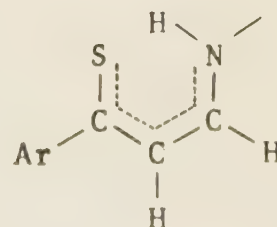
Nous n'avons relevé qu'une seule référence bibliographique concernant l'action des amines sur ce sel : Mc KINNON (23) a effectué des essais avec l'aniline en vue d'obtenir l'aminopropènethione correspondante. Ses tentatives n'ayant pas donné le résultat escompté, l'auteur n'a pas poursuivi ses investigations.

L'action de la diméthylamine et d'autres amines aliphatiques utilisées en excès n'a pas abouti. Nous n'avons pas mis en évidence la formation d'aminopropènethione ni identifié la présence de vinylogue de sel d'amidinium.

*Constantes de couplage entre les hydrogènes "éthyléniques" dans les vinylogues de thioamides, à délocalisation électronique importante (24) :



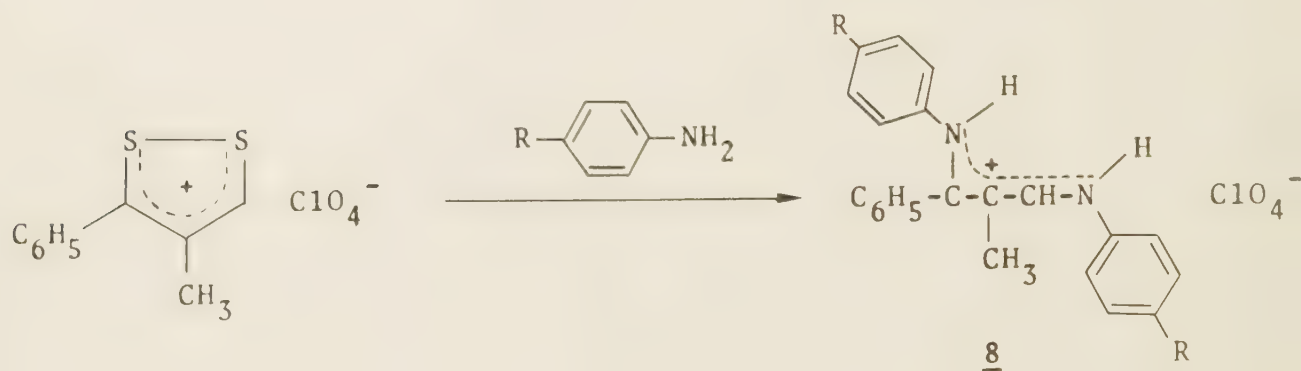
$$^3J = 11,6 \text{ à } 12 \text{ Hz}$$



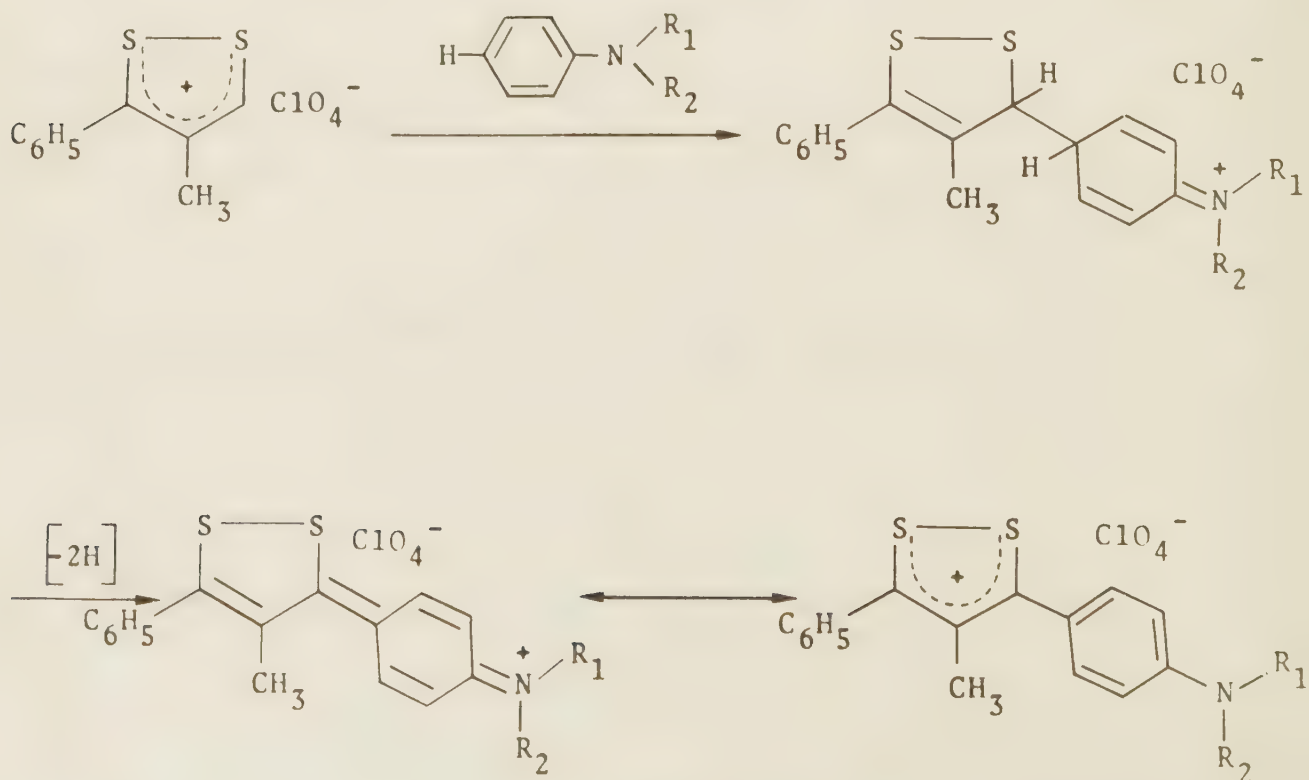
$$^3J = 7,7 \text{ à } 8 \text{ Hz}$$

Avec les amines aromatiques la réaction peut évoluer de deux manières différentes selon la présence ou non sur le noyau d'un substituant en position para.

- Si l'amine est parasubstituée (p-toluidine, p-anisidine), nous obtenons les perchlorates d'(arylamino-3 méthyl-2 phényl-3 allyli- dène) arylammonium 8 :



- Lorsque l'arylamine ne comporte pas de substituant en para de l'azote, le carbone 4 est l'objet d'une attaque électrophile de la part du sel de dithiolylium :



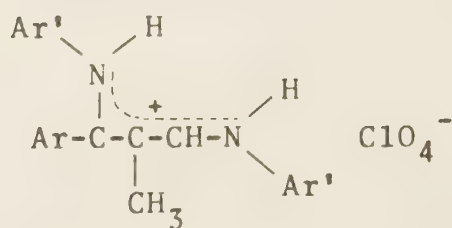
Des réactions analogues entre les sels de phényl-3 dithiole-1,2 ylium et de phényl-4 dithiole-1,2 ylium et diverses arylamines tertiaires avaient été signalées antérieurement par KLINGSBERG et SCHREIBER (16,25).

Les températures de fusion et rendements relatifs aux composés 8 et 9 sont rassemblés dans les tableaux VIII et IX.

Les renseignements de RMN figurent aux tableaux X et XI.

TABLEAU VIII

Perchlorates d'(arylamino-3 méthyl-2 phényl-3 allylidène) arylammonium

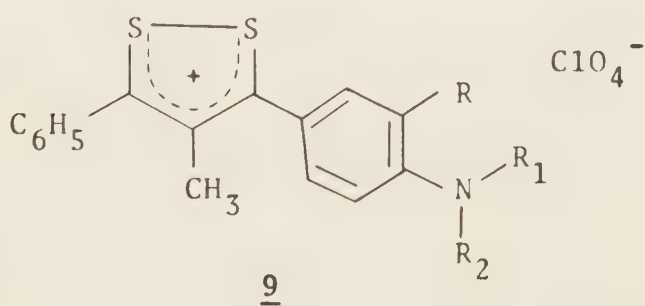


8

Ar	Ar'	F°C	Rdt %
C ₆ H ₅	p-CH ₃ C ₆ H ₄	196-197	71
C ₆ H ₅	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	180	43

TABLEAU IX

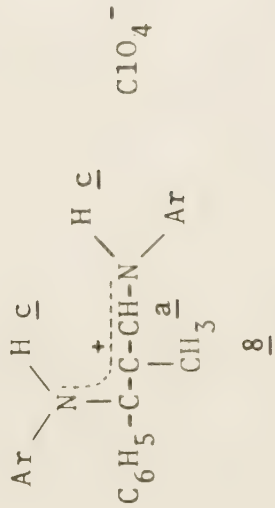
Perchlorates de p-aminophényl-5 méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium



R	-NR ₁ R ₂	F° C	Rdt %
H	-NH ₂	230-233	11
CH ₃	-NH ₂	227-230	33
H	-NHCH ₃	173-174	56
H	-NHC ₆ H ₅	249-252	53
H	-N(CH ₃) ₂	222-224	31
H	-N(C ₂ H ₅) ₂	198-200	33

TABLEAU X

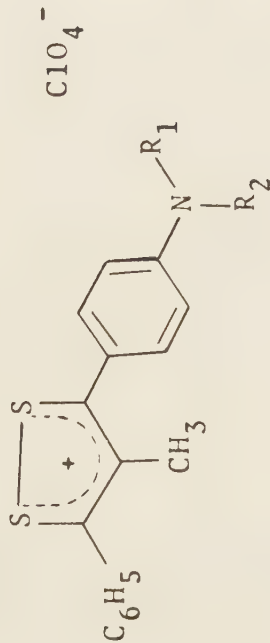
Spectres de RMN des perchlorates d'(arylamino-3 méthyl-2 phényl-3 allylidène) arylammonium



Composés (solvant)	Ar	INTERPRETATION					
		CH ₃	CH ₃ (Ar)	H _a	H _c	C ₆ H ₅	Ar
<u>8a</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	2,47 (s)	2,15 et 2,20 (2s)	masq. par C ₆ H ₅	9,40 et 9,63 (2s)	7,34 (s)	6,87 et 6,99 (2s)
<u>8a</u> (DMSO)	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	2,19 (s.e)		masq. par C ₆ H ₅	10,90 (s.e)	7,40 (s)	6,96 et 7,06 (2s)
<u>8b</u> (DMSO)	p-CH ₃ -OC ₆ H ₄	2,19 (s)	3,68 (s)	masq. par C ₆ H ₅	10,60 (s.e)	7,39 (s)	6,67 à 7,15 (m)

TABLEAU XI

Spectres de RMN des perchlorates de p-aminophényl-5 méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium



9

Composés (solvant)	$-NR_1R_2$	INTERPRETATION			
		CH_3	$-NR_1R_2^*$	C_6H_5	C_6H_4
$\underline{2a}$ (CF_3COOD)	$-NH_2$	2,63 (s)		7,77 (s)	7,93 (s)
$\underline{2b}$ ($DMSO$)	$-NHCH_3$	2,47 (s)	2,85 (s)	7,69 (s)	6,78 et 7,72 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
$\underline{2b}$ (CF_3COOD)	$-NHCH_3$	2,63 (s)	3,43 (s)	7,77 (s)	7,97 (s)
$\underline{2c}$ ($DMSO$)	$-N(CH_3)_2$	2,50 (s)	3,17 (s)	7,75 (s)	6,97 et 7,83 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
$\underline{2d}$ ($DMSO$)	$-N(C_2H_5)_2$	2,50 (s)	$\begin{matrix} CH_2 & 3,56 & (q) \\ CH_3 & 1,04 & (t) \end{matrix}$ $J = 7 \text{ Hz}$	7,68 (s)	6,91 et 7,76 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$

* Les spectres ne permettent pas de déceler les signaux correspondant aux hydrogènes liés à l'azote.

PARTIE EXPERIMENTALE

PERCHLORATES DE DIARYL-3,5 DITHIOLE-1,2 YLIUM 1

Ont été obtenus selon (14), par action du pentasulfure de phosphore sur les propanediones-1,3 en solution dans le sulfure de carbone, puis traitement par une solution acétique d'acide perchlorique.

PERCHLORATES D'ARYL-3 ET D'ARYL-3 METHYL-4 DITHIOLE-1,2 YLIUM

Ont été préparés selon (16) par action de l'eau oxygénée sur les dithiole-1,2 thiones-3 correspondantes en solution acétique suivie d'un traitement par l'acide perchlorique.

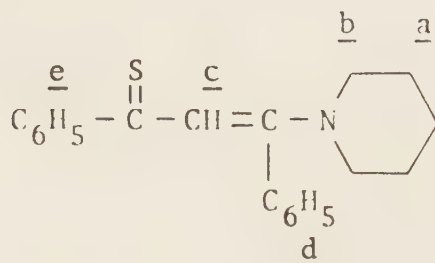
PERCHLORATE DE PHENYL-4 DITHIOLE-1,2 YLIUM

A été obtenu selon (16) par action de l'acide peracétique sur la phényl-4 dithiole-1,2 thione-3 en solution acétonique suivie d'un traitement par l'acide perchlorique.

ALKYLAMINO-3 DIPHENYL-1,3 PROPENE-2 THIONES-1

A 2 g de perchlorate de dithiole-1,2 ylium en suspension dans 20 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 2 cm³ d'amine. On chauffe au bain-marie pendant 15 mn. Par refroidissement, l'aminopropènethione cristallise. Le produit brut est chromatographié sur florasil (éluant : éther de pétrole, benzène) puis cristallisé dans l'éthanol : la purification est difficile comme en témoignent les points de fusion.

Diphényl-1,3 pipéridino-3 propène-2 thione-1



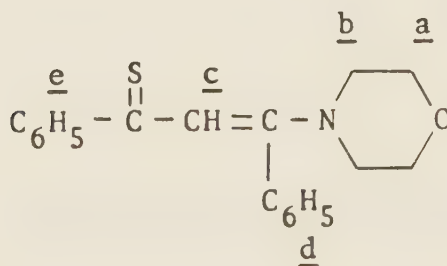
Cristaux rouge-violet

F°C = 135-139 (4 : 146-147) Rdt % = 75

Spectre de RMN : solvant CDCl₃

1,73	(s.e)	3 CH ₂ <u>a</u>
3,33	(s.e)	2 CH ₂ <u>b</u>
6,78	(s)	H <u>c</u>
7,23	(s)	C ₆ H ₅ <u>d</u>
6,98 à 7,52	(m)	C ₆ H ₅ <u>e</u>

Morpholino-3 diphényl-1,3 propène-2 thione-1



Cristaux rouge-violet

F°C = 139-142 Rdt % = 73

Spectre de RMN : solvant CDCl₃

3,77	(m)	2 CH ₂ <u>a</u>
3,30	(m)	2 CH ₂ <u>b</u>
6,78	(s)	H <u>c</u>
7,23	(s)	C ₆ H ₅ <u>d</u>
7,00 à 7,55	(m)	C ₆ H ₅ <u>e</u>

IODURE DE (METHYLTHIO-3 DIPHENYL-1,3 ALLYLIDENE) PIPERIDYLAMMONIUM

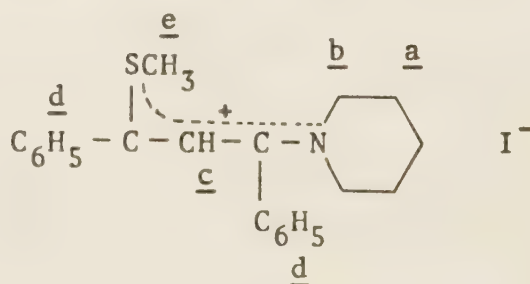
1 g d'aminopropènethione en suspension dans 20 cm³ d'iodure de méthyle est abandonné 4 h à la température ordinaire. Par addition d'éther sulfurique le sel d'ammonium cristallise. Le précipité est essoré et cristallisé dans l'éthanol.

Cristaux jaune d'or

F°C = 215-218 ; Rdt % = 90.

Analyse : C₂₁H₂₄INS : Calc.% : C 56,12 H 5,38
Tr. : 56,22 5,46

Spectre de RMN : solvant CDCl₃



1,66 à 2,42	(m)	3CH ₂ <u>a</u>
3,92 et 4,57	(2s.e)	2CH ₂ <u>b</u>
masq.		H <u>c</u>
2,86	(s)	CH ₃ <u>e</u>
7,12	(s.e)	2C ₆ H ₅ <u>d</u>

METHYLTHIO-3 DIPHENYL-1,3 PROPENE-2 ONE-1 (15)

On opère comme précédemment. Par addition d'éther sulfurique le sel d'ammonium intermédiaire cristallise. Une simple dissolution dans l'éthanol suffit à l'hydrolyser. Par évaporation de l'éthanol, puis cristallisation dans le cyclohexane, on recueille la propénone.

Cristaux jaune clair

F°C = 80 ; Rdt % = 89

Analyse : $C_{16}H_{14}OS$: Calc.% : C 75,55 H 5,55
Tr. : 75,65 5,53

PERCHLORATES DE (DIARYL-1,3 DIMETHYLAMINO-3 ALLYLIDENE) DIMETHYLAMMONIUM 3

A 1 g de perchlorate de dithiole-1,2 ylium en suspension dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 6 cm³ de diméthylamine. On chauffe au bain-marie pendant 15 mn. Par refroidissement, le sel d'ammonium cristallise. Le produit brut est lavé avec du benzène chaud puis cristallisé dans l'éthanol. Le tableau XII rassemble les composés obtenus.

PERCHLORATES DE (DIALKYLAMINO-3 PHENYL-2 ALLYLIDENE) DIALKYLAMMONIUM 4

A 1 g de perchlorate de dithiole-1,2 ylium en suspension dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 2 cm³ d'amine. On chauffe sous reflux pendant 30 mn. Le sel d'ammonium précipite par refroidissement. Il est ensuite cristallisé dans l'éthanol ou dans un mélange éthanol-acétonitrile ; cristaux blanc-beige. Le tableau XIII rassemble les composés préparés.

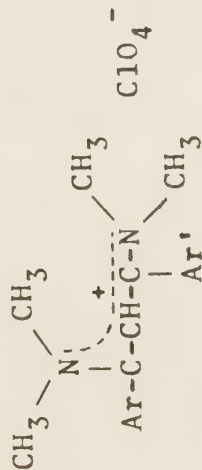
REACTION DE LA DIMETHYLAMINE SUR LES SELS D'ARYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM

La façon d'opérer ne diffère pas de la précédente. Le produit brut est alors un mélange d'aminopropènethione 6 et de sel d'ammonium 7. L'aminopropènethione est extraite par du benzène chaud dans lequel le sel est insoluble.

- l'aminopropènethione est purifiée par chromatographie sur alumine puis par cristallisation dans l'éthanol ; cristaux rouges.
- le sel d'ammonium est purifié par cristallisation dans l'éthanol ; cristaux blancs ou beiges.

TABLEAU XII

Perchlorates de (diaryl-1,3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium

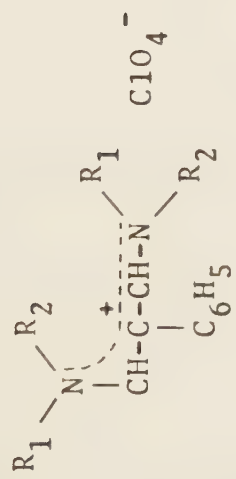


3

Ar	Ar'	F°C	Rdt %	Analyse			
Phényle	Phényle	196-197	75	C ₁₉ H ₂₃ ClN ₂ O ₄	: Calc. % : C 60,23	H 6,12	N 7,40
					Tr. : 60,41	6,06	7,47
Phényle	p-Méthoxy- phényle	148-149	72	C ₂₀ H ₂₅ ClN ₂ O ₅	: Calc. % : C 58,75	H 6,16	
					Tr. : 59,02	6,31	
Phényle	Thiényl-2	175-177	72	C ₁₇ H ₂₁ ClN ₂ O ₄ S	: Calc. % : C 53,05	H 5,50	
					Tr. : 53,38	5,62	
p-Chloro- phényle	p-Méthoxy- phényle	202-204	70	C ₂₀ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₅	: Calc. % : C 54,18	H 5,46	
					Tr. : 54,26	5,32	
p-Méthoxy- phényle	p-Méthoxy- phényle	234-235	70	C ₂₁ H ₂₇ ClN ₂ O ₆	: Calc. % : C 57,46	H 6,20	
					Tr. : 57,43	6,13	
Thiényl-2	Thiényl-2	194-196	70	C ₁₅ H ₁₉ ClN ₂ O ₄ S ₂	: Calc. % : C 46,08	H 4,90	N 7,16
					Tr. : 45,95	4,69	6,95

TABLEAU XIII

Perchlorates de (dialkylamino-3 phényl-2 allylidène) dialkylammonium



4

-NR ₁ R ₂	F°C	Rdt %	Analyse			
Diméthylamino	200	78	C ₁₃ H ₁₉ ClN ₂ O ₄	: Calc. % : Tr. :	C 51,57 51,91	N 9,25 8,97
Pyrrolidino	215-218	13	C ₁₇ H ₂₃ ClN ₂ O ₄	: Calc. % : Tr. :	C 57,54 57,74	H 6,53 6,36
Pipéridino	236-240	66	C ₁₉ H ₂₇ ClN ₂ O ₄	: Calc. % : Tr. :	C 59,60 59,57	H 7,11 6,97
Morpholino	253-256	80	C ₁₇ H ₂₃ ClN ₂ O ₆	: Calc. % : Tr. :	C 52,78 52,87	H 5,99 5,98

Les tableaux XIV et XV rassemblent respectivement les amino-propènethiones et les sels de diméthylammonium préparés.

Le sel 7e a également été préparé par les méthodes suivantes :

Action de la diméthylamine sur la p-méthoxyphényl-1 diméthyl-
amino-3 propène-2 thione-1 6e

A 1 g d'aminopropènethione en solution dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute 2 cm³ d'une solution aqueuse d'acide perchlorique (d = 1,67) puis, sous agitation, 3 cm³ d'amine. On chauffe sous reflux pendant 1 h. La solution concentrée est versée sur de la glace. Le précipité essoré est lavé par du benzène chaud puis cristallisé dans l'éthanol. Cristaux blancs : F°C = 185 ; Rdt % = 8.

Action de la diméthylamine sur l'anilino-3 p-méthoxyphényl-1
propène-2 thione-1 (18)

La façon d'opérer ne diffère pas de la précédente. Cristaux blancs : F°C = 185 ; Rdt % = 83.

Action de la diméthylamine sur l'iodure de (p-méthoxyphényl-3
méthylthio-3 allylidène) diméthylammonium (22)

A 1 g d'iodure initial en solution dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 2 cm³ d'amine. On chauffe sous reflux pendant 1 h. A la solution refroidie, on ajoute une solution d'acide perchlorique jusqu'à pH acide. Le sel d'ammonium précipite par addition d'eau glacée. Cristaux blancs (éthanol) : Rdt % = 100.

Action de la diméthylamine sur le perchlorate de p-méthoxy-
phényl-5 phényl-2 isothiazolium (23)

A 1 g de sel d'isothiazolium en suspension dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 2 cm³ d'amine. On chauffe sous

TABLEAU XIV

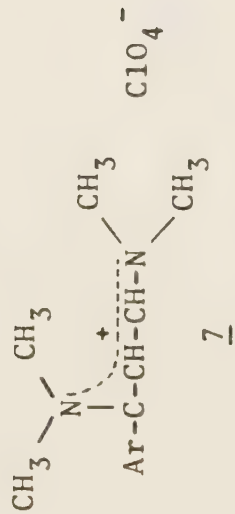
Aryl-1 diméthylamino-3 propène-2 thiones-1



Ar	F° C (Réf.)	Rdt %	Analyse			
Phényle	116-117 (19)	17	C ₁₁ H ₁₃ NS	: Calc. % Tr.	: C 69,06 : 69,12	H 6,85 6,87
p-Bromophényle	113-115	20	C ₁₁ H ₁₂ BrNS	: Calc. % Tr.	: C 48,89 : 48,72	H 4,48 4,73
p-Chlorophényle	120-121	14	C ₁₁ H ₁₂ ClNS	: Calc. % Tr.	: C 58,52 : 58,68	H 5,36 5,34
p-Tolyle	133-135	62	C ₁₂ H ₁₅ NS	: Calc. % Tr.	: C 70,20 : 70,29	H 7,36 7,34
p-Méthoxyphényle	101-102 (18)	38	C ₁₂ H ₁₅ NOS			

TABLEAU XV

Perchlorates d'(aryl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium



reflux pendant 1 h. La solution est concentrée et le sel d'ammonium est précipité par addition d'éther. Rdt % = 87.

PERCHLORATES D'(ARYLAMINO-3 METHYL-2 PHENYL-3 ALLYLIDENE) ARYLAMMONIUM 8

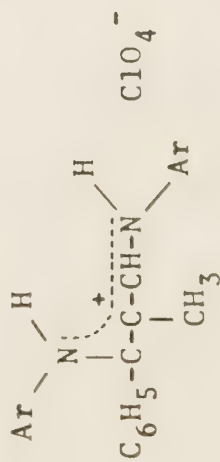
A 1 g de perchlorate de dithiole-1,2 ylium en suspension dans 20 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 1 g d'amine. On chauffe sous reflux pendant 30 mn. Après refroidissement, on filtre pour éliminer le perchlorate d'amine formé. Par addition d'acétate d'éthyle à la solution éthanolique concentrée, le perchlorate d'arylammonium précipite. Il est ensuite cristallisé dans un mélange acétate d'éthyle-éthanol ; cristaux jaunes. Le tableau XVI rassemble les composés préparés.

PERCHLORATES DE p-AMINOPHENYL-5 METHYL-4 PHENYL-3 DITHIOLE-1,2 YLIUM 9

La façon d'opérer est identique à celle décrite précédemment pour les composés 8. Après chauffage sous reflux d'1 h, on laisse refroidir jusqu'à précipitation totale du perchlorate d'amine qui est éliminé par filtration. Par addition d'acétate d'éthyle ou d'éther sulfurique à la solution éthanolique concentrée, le nouveau sel de dithio-lylium 9 cristallise. Il est purifié par cristallisation dans l'éthanol, le méthanol ou dans un mélange éthanol-acétonitrile. Cristaux très colorés: verts, violets, rouges ou noirs à reflets dorés. Les composés 9 sont rassemblés dans le tableau XVII.

TABEAU XVI

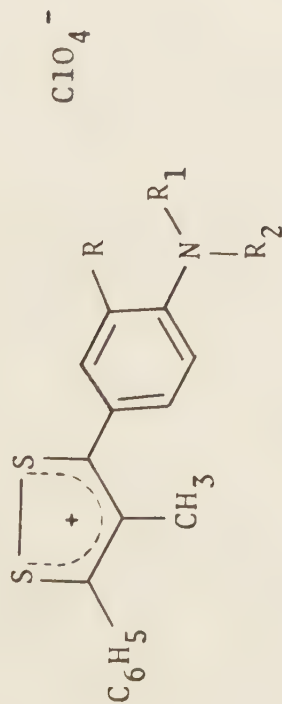
Perchlorates d' (arylamino-3 méthyl-2 phényl-3 allylidène) arylammonium



8

Ar	F°C	Rdt %	Analyse				
p-Tolyle	196-197	71	$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_4$	: Calc. % : Tr. :	C 65,37 65,62	H 5,71 5,54	N 6,35 6,29
p-Méthoxyphényle	180	43	$\text{C}_{24}\text{H}_{25}\text{ClN}_2\text{O}_6$	: Calc. % : Tr. :	C 60,95 60,95	H 5,33 5,17	N 5,92 5,93

Perchlorates de p-aminophényl-5 méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium



9

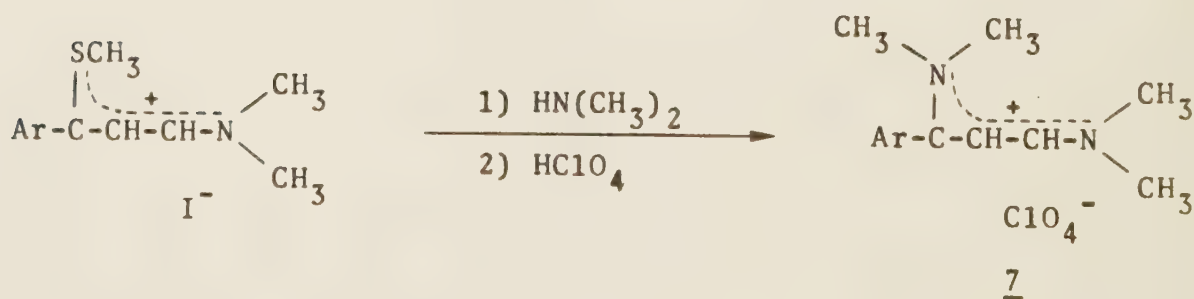
R	-NR ₁ R ₂	F° C	Rdt %	Analyse			
H	-NH ₂	230-233	11	C ₁₆ H ₁₄ ClNO ₄ S ₂	: Calc. % : C 50,06 Tr. : 50,22	H 3,68 3,80	N 3,65 3,48
CH ₃	-NH ₂	227-230	33	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₄ S ₂	: Calc. % : C 51,31 Tr. : 51,10	H 4,05 4,06	N 3,52 3,30
H	-NHCH ₃	173-174	56	C ₁₇ H ₁₆ ClNO ₄ S ₂	: Calc. % : C 51,31 Tr. : 51,39	H 4,05 4,42	
H	-NHC ₆ H ₅	249-252	53	C ₂₂ H ₁₈ ClNO ₄ S ₂	: Calc. % : C 57,44 Tr. : 57,48	H 3,95 4,43	N 3,04 2,75
H	-N(CH ₃) ₂	222-224	31	C ₁₈ H ₁₈ ClNO ₄ S ₂	: Calc. % : C 52,48 Tr. : 52,70	H 4,41 4,66	N 3,40 3,18
H	-N(C ₂ H ₅) ₂	198-200	33	C ₂₀ H ₂₂ ClNO ₄ S ₂	: Calc. % : C 54,59 Tr. : 55,02	H 5,04 5,28	N 3,18 2,92

CHAPITRE II

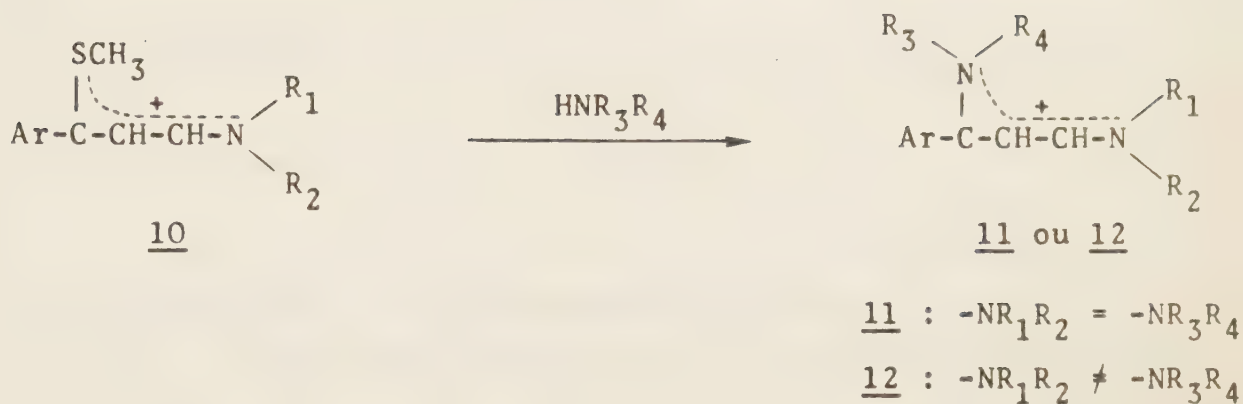
MECANISME DE LA REACTION DES ALKYLAMINES AVEC LES SELS D'(ARYL-3 METHYLTHIO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM. TRANSAMINATION DES SELS D'(ALKYLAMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM.

=====

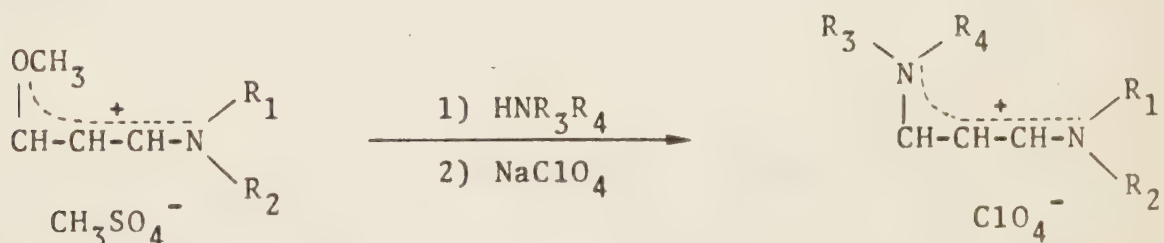
Dans le premier chapitre, nous avons mis à profit la réaction de substitution nucléophile du groupement diméthylamino au groupement méthylthio-SCH₃ pour confirmer la structure des sels de diméthylammonium 7 :



Nous avons pensé qu'il était possible d'obtenir une méthode plus générale de préparation des sels d'ammonium 11 ou 12 en étendant cette réaction :

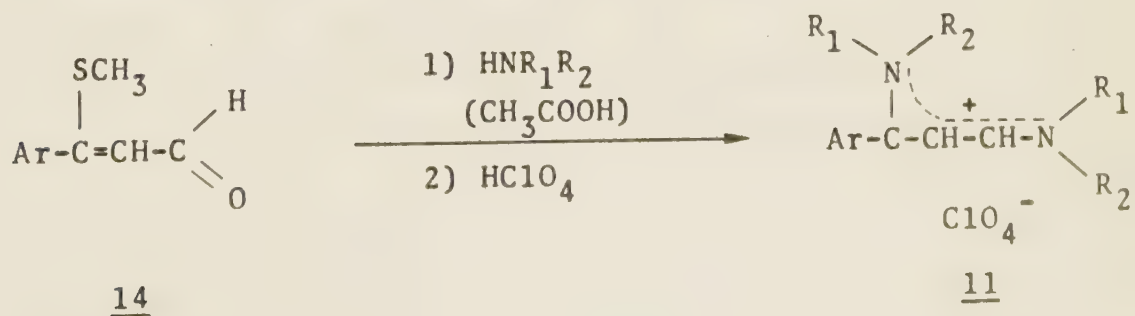


Nous pouvons rapprocher cette réaction de celle signalée par BREDERECK (10) en 1968 :



Toutefois, il est à noter que, dans la majeure partie des cas, l'amine réagissante est celle entrant dans la constitution du sel de départ.

Nous avons parfois éprouvé des difficultés dans la préparation de certains sels d'ammonium symétriquement substitués ($-\text{NR}_1\text{R}_2 = -\text{NR}_3\text{R}_4$). Nous avons alors été amené à proposer une variante pour leur synthèse.

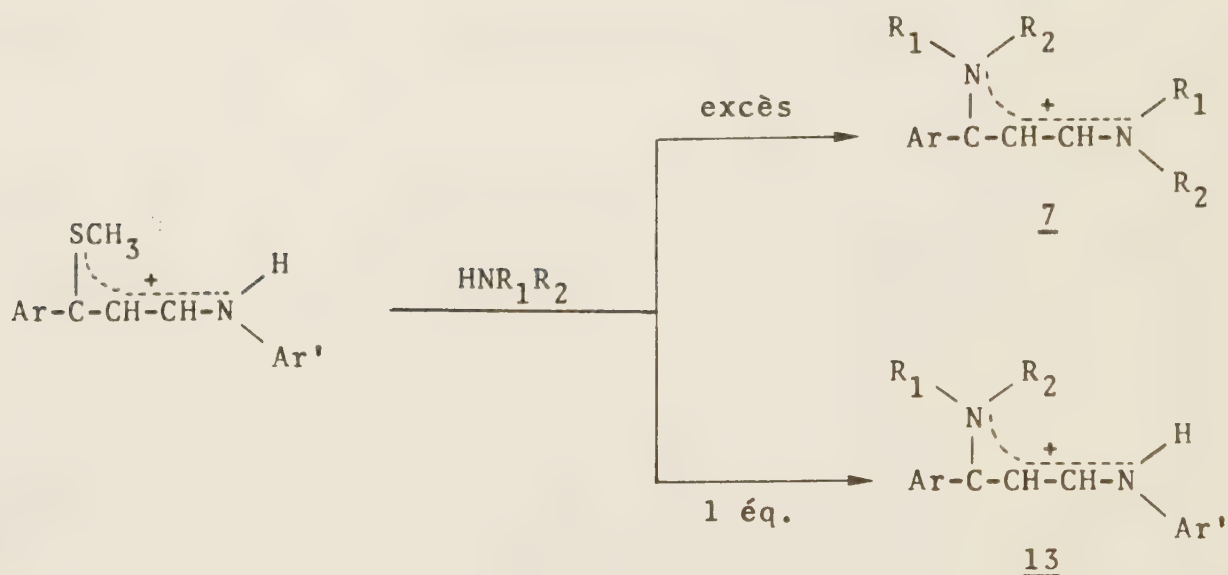


Dans la première partie, nous décrirons la formation de sels d'ammonium symétriques 11 ($-\text{NR}_1\text{R}_2 = -\text{NR}_3\text{R}_4$).

La deuxième partie sera consacrée à la préparation des sels dissymétriques 12 ($-\text{NR}_1\text{R}_2 \neq -\text{NR}_3\text{R}_4$) et à l'étude du mécanisme réactionnel.

La troisième partie relatara le processus de transamination des sels 11 et 12.

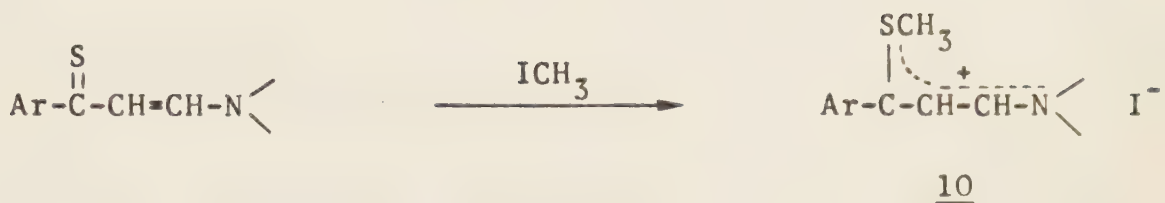
Nous étudierons ensuite l'action des alkylamines sur les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) arylammonium.



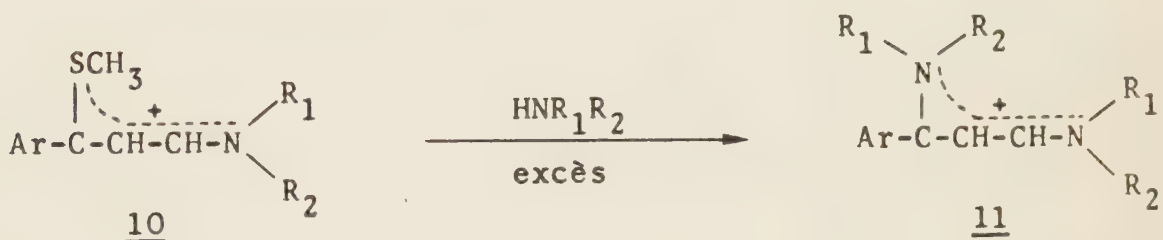
1 - PREPARATION DES SELS D'(ALKYLAMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM SYMETRIQUES

1.1. - A partir des iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium

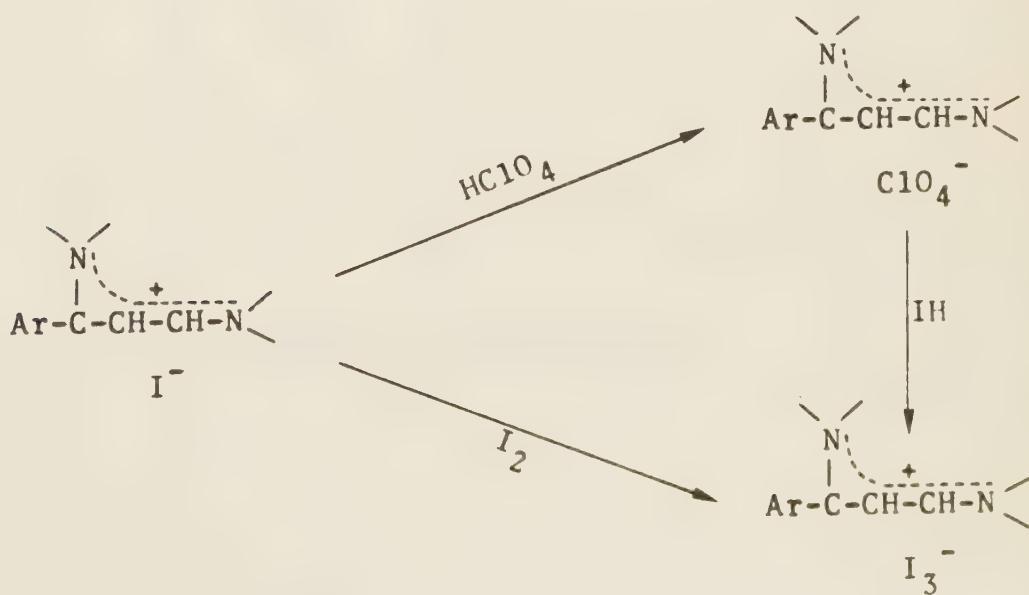
Les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium 10 ont été préparés selon F. CLESSE (22) par action de l'iodure de méthyle , sans solvant, sur les aminopropènethiones :



La réaction de l'alkylamine sur l'iodure possédant le même reste aminé conduit au sel d'ammonium symétrique. La réaction est effectuée en solution éthanolique et en utilisant un excès d'amine :



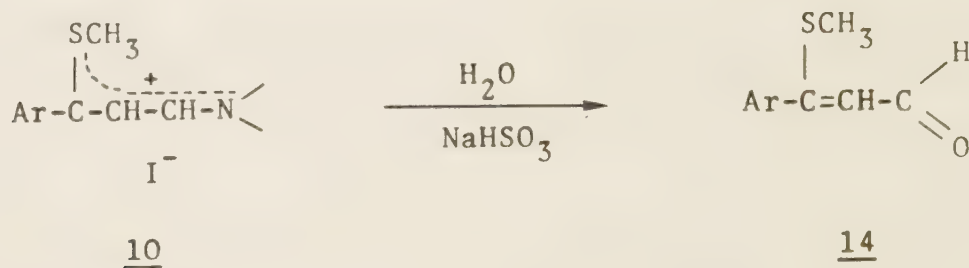
Les composés 11 sont isolés sous la forme d'iodure, de perchlorate ou de triiodure. Le triiodure peut être obtenu par deux voies différentes : par traitement de l'iodure par l'iode ou par traitement du perchlorate par l'acide iodhydrique.



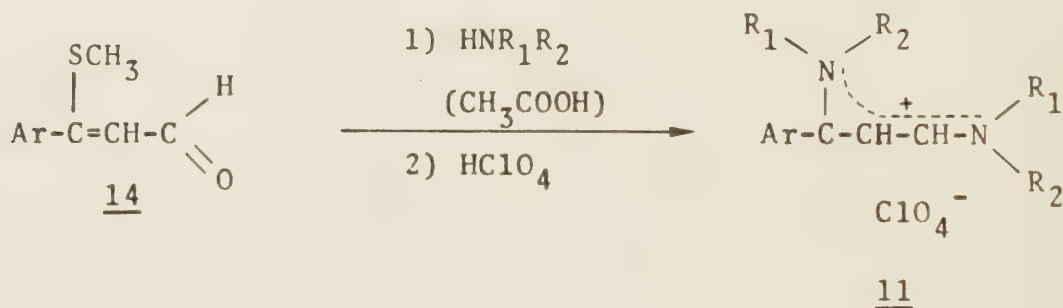
Le choix de l'anion est fixé par les difficultés de cristallisation et de purification.

1.2. - A partir des aryl-3 méthylthio-3 propénals

Les aryl-3 méthylthio-3 propénals 14 sont obtenus (22) (27) par hydrolyse des iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) alkylammonium :



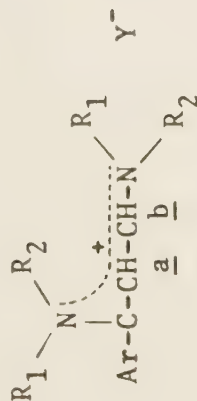
La réaction de l'amine sur le propénal est effectuée dans l'éthanol en présence d'acide acétique :



Les points de fusion et rendements relatifs aux composés obtenus sont rassemblés dans le tableau XVIII ainsi que leurs méthodes de préparation.

Les renseignements de RMN figurent au tableau XIX.

Spectres de RMN des sels d' (alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium

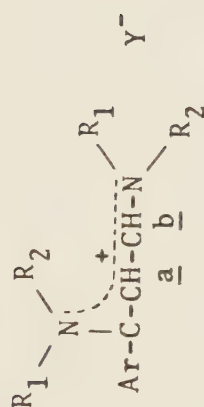


11

Composés (solvant)	Ar	Y	-NR ₁ R ₂	INTERPRETATION			
				CH ₃ (Ar)	H _a	H _b	Ar
<u>11a</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	I	-NHCH ₃	4,00 (s)	* 5,52 (d) J = 12 Hz	masq.	CH ₃ 3,01 et 3,12 (2d) J = 5,3 Hz NH 8,70 et 9,03 (s)
<u>11a</u> (DMSO)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	I	-NHCH ₃	3,81 (s)	5,46 (d) J = 12 Hz	masq.	CH ₃ 2,98 et 3,07 (2s) NH 9,03 (s.e)
<u>11b</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	I	-N(CH ₃) ₂	3,90 (s)	5,60 (d) J = 11,8 Hz	6,80 (d)	CH ₃ 3,08 (3H) 3,23 (3H) 3,29 (3H) 3,52 (4s)

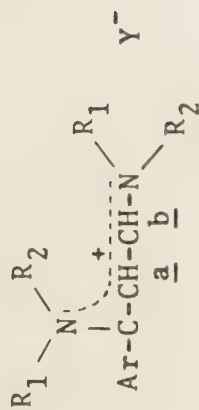
*Un second doublet correspondant à une forme mineure apparaît à 6,12 10⁻⁶ (J = 12 Hz)

TABLEAU XIX (suite)



11

Composés (solvant)	Ar	Y	INTERPRETATION					Ar
			-NR ₁ R ₂	CH ₃ (Ar)	H _a	H _b	-NR ₁ R ₂	
<u>11b'</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	ClO ₄	-N(CH ₃) ₂	3,87 (s)	5,52 (d) J = 11,8Hz	6,77 (d)	CH ₃ 3,02 {3H} 3,17 {3H} 3,19 {3H} 3,42 {3H} (4s)	7,02 et 7,25 (2d) ΣJ = 8,9 Hz
<u>11b''</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	I ₃	-N(CH ₃) ₂	3,92 (s)	5,48 (d) J = 11,8Hz	6,86 (d)	CH ₃ 3,12 {3H} 3,27 {6H} 3,52 {3H} (3s)	7,07 et 7,42 (2d) ΣJ = 8,8 Hz
<u>11c</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	ClO ₄	-N(C ₂ H ₅) ₂	3,93 (s)	5,64 (d) J = 11,8Hz	6,77 (d)	CH ₂ 3,13 à 4,03 (m) CH ₃ 0,93 à 1,63 (m)	7,18 (s.e)
<u>11d</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	I ₃		3,94 (s)	5,38 (d) J = 12 Hz	masq.	CH ₂ 3,27 à 3,97 α de N (m) CH ₂ 1,87 à 2,32 β de N (s.e)	7,13 et 7,50 (2d) ΣJ = 8,8 Hz

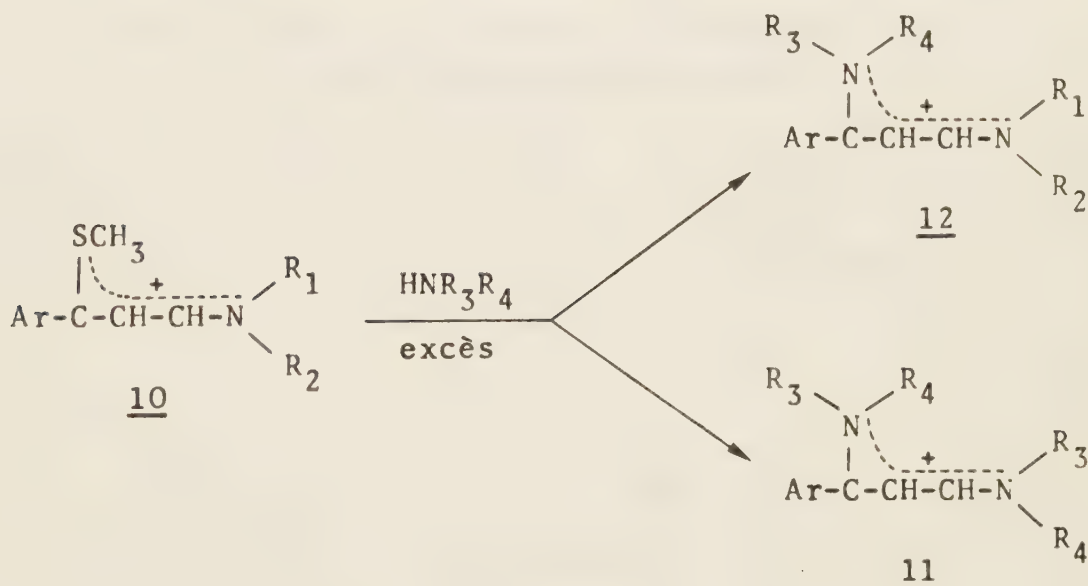


11

Composés (solvant)	Ar	Y	-NR ₁ R ₂	INTERPRETATION			
				CH ₃ (Ar)	H _a	H _b	-NR ₁ R ₂
<u>11e</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	I ₃		2,50 (s)	5,79 (d) J = 12 Hz	6,78 (d)	CH ₂ α de N 3,22 à 4,07 (m) CH ₂ β de N 1,45 à 2,05 (s.e)
<u>11f</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	I ₃		3,90 (s)	5,73 (d) J = 11,8Hz	6,72 (d)	CH ₂ α de N 3,17 à 4,05 (m) CH ₂ β de N 1,43 à 2,12 (s.e)
<u>11g</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	I		2,50 (s)	6,39 (d) J = 11,9Hz	6,88 (d)	3,25 à 4,43 (m)
<u>11h</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	ClO ₄		3,88 (s)	5,97 (d) J = 11,9Hz	6,86 (d)	3,22 à 4,00 (m)
							Ar 7,36 (s)
							7,05 et 7,39 (2d) ΣJ = 8,8 Hz
							7,38 (s)
							7,00 et 7,37 (2d) ΣJ = 8,8 Hz

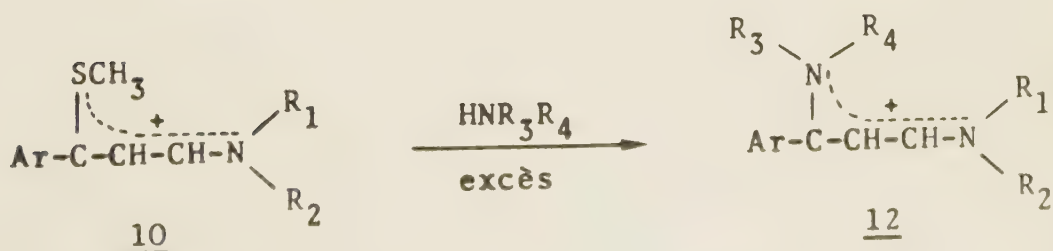
2 - PREPARATION DES SELS D'ALKYLAMMONIUM DISSYMETRIQUES

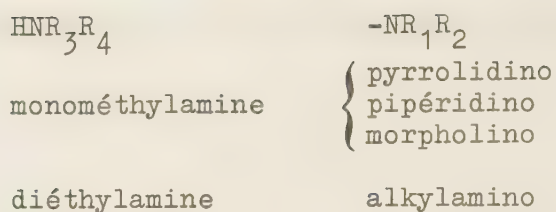
La méthode employée pour la préparation de ces sels est une extension de celle décrite dans la première partie de ce chapitre. Il s'agit toujours de l'action d'une alkylamine sur un iodure d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) alkylammonium. Dans le cas envisagé, la réaction peut devenir plus complexe : en effet, la substitution du groupement méthylthio-SCH₃ peut s'accompagner d'une transamination du reste aminé de l'iodure initial.



L'évolution de la réaction dépend à la fois de la nature de l'amine réagissante et du groupement aminé de l'iodure initial ainsi que le traduisent les schémas ci-après :

2.1. - Réaction de substitution du groupement méthylthio-SCH₃

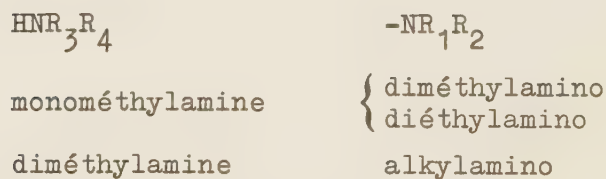
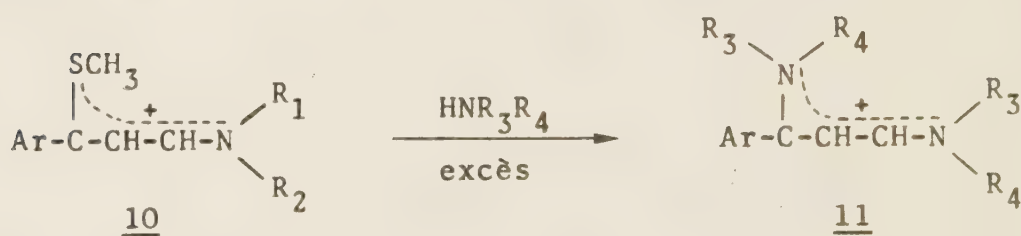




Les points de fusion et les rendements relatifs aux composés 12 sont rassemblés dans les tableaux XX et XXI.

Les renseignements de RMN figurent aux tableaux XXII et XXIII.

2.2. - Réaction de substitution du groupement méthylthio-SCH₃ accompagnée de transamination

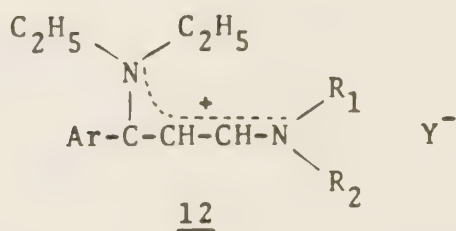


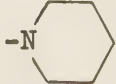
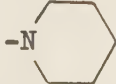
Pour cette dernière réaction, nous pouvions envisager deux mécanismes.

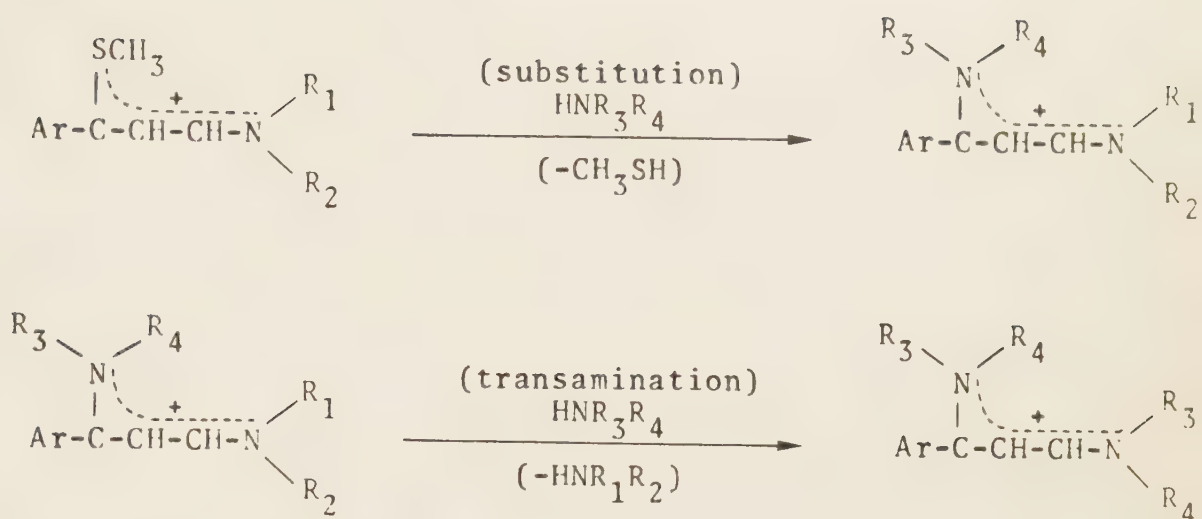
Le premier mécanisme ferait d'abord intervenir la substitution du groupement amino au groupement méthylthio-SCH₃ suivie de la transamination du reste aminé de l'iodure initial.

TABLEAU XXI

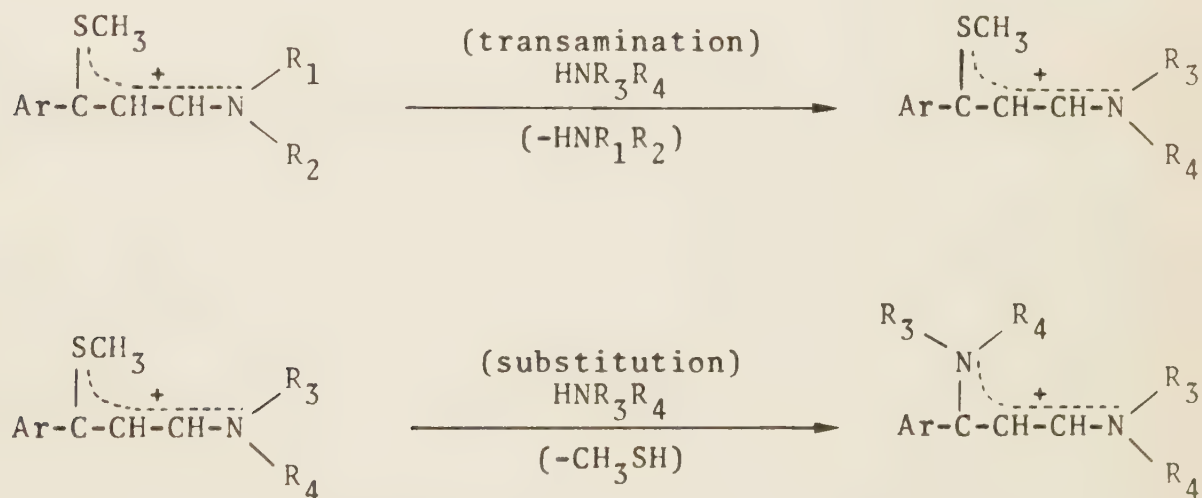
Sels d'(aryl-3 diéthylamino-3 allylidène) alkylammonium



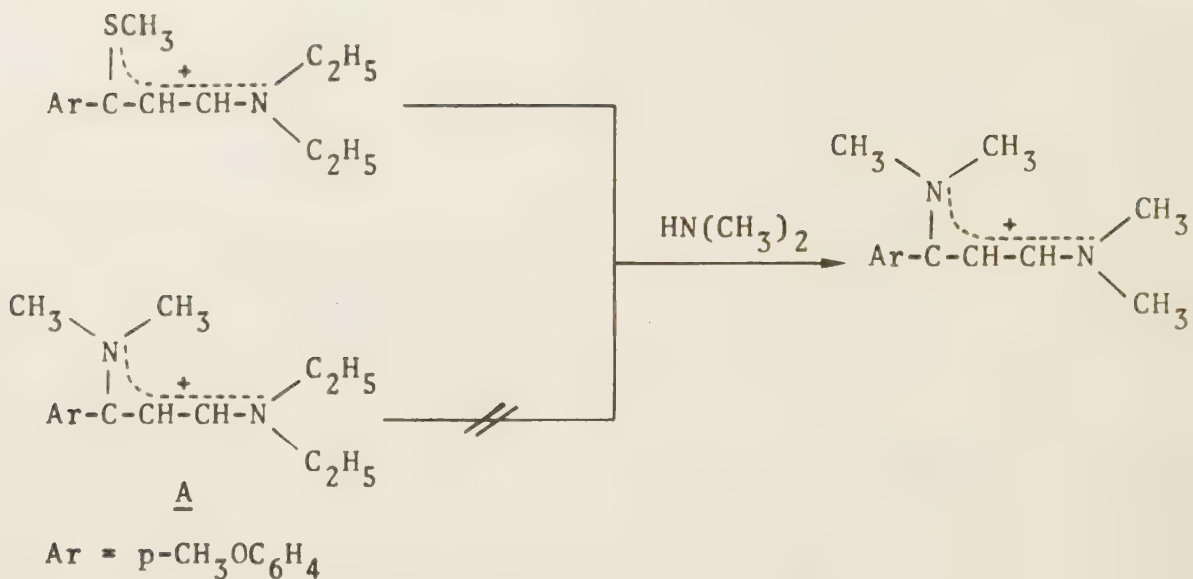
Ar	-NR ₁ R ₂	Y	F°C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	-NHCH ₃	ClO ₄	93 - 95	53
p-CH ₃ C ₆ H ₄	-N(CH ₃) ₂	I	165 - 166	89
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	-N(CH ₃) ₂	ClO ₄	104 - 105	73
p-CH ₃ C ₆ H ₄	-N 	ClO ₄	121 - 123	22
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	-N 	ClO ₄	108 - 110	50
p-CH ₃ C ₆ H ₄	-N 	ClO ₄	130 - 133	72
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	-N 	I	148 - 150	88
p-CH ₃ C ₆ H ₄	-N 	ClO ₄	139 - 140	77
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	-N 	ClO ₄	139 - 141	39



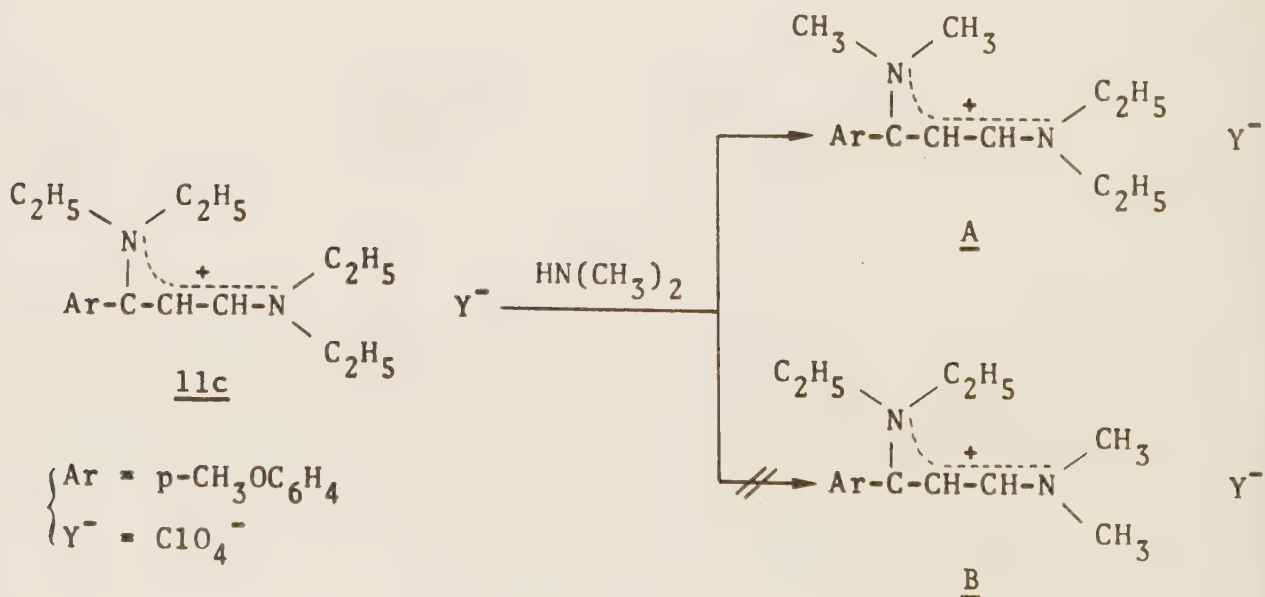
Dans le second mécanisme, les deux stades (substitution et transamination) seraient inversés :



L'indétermination a été levée de la façon suivante. Alors que la diméthylamine se substitue à la fois aux groupements méthylthio et diéthylamino du sel ci-après, elle est sans action sur le vinylogue de sel d'amidinium A, infirmant la seconde étape envisagée dans le premier mécanisme :



Le sel A est obtenu en faisant réagir la diméthylamine en excès sur le perchlorate de (diéthylamino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) diéthylammonium 11c :

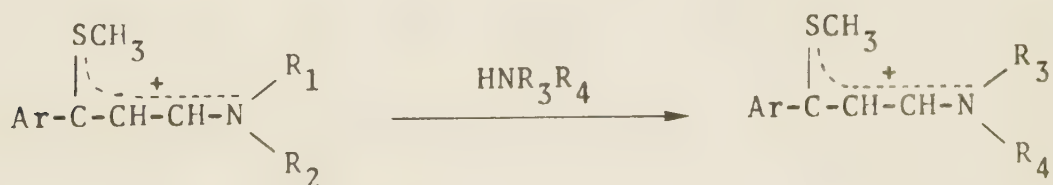


Un seul groupement sur les deux groupements diéthylamino de 11c est remplacé : la structure résultante est donc, soit celle du composé A, soit celle du composé B. Le perchlorate B, fondant à 104-105° a été décrit page 64. En conséquence, le perchlorate isolé dans la réaction précédente, fondant à 99-100°, correspond bien à la structure A. Son spectre de RMN est d'ailleurs différent de celui de son isomère :

Solvant CDCl ₃	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ -\text{N} \\ \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$	
	CH ₃	CH ₂	CH ₃
<u>A</u>	3,15 et 3,21 (2s)	3,25 et 3,77 (2q)	1,10 et 1,42 (2t)
<u>B</u>	3,06 et 3,43 (2s)	3,41 et 3,59 (2q)	1,17 et 1,32 (2t)

Nous constatons le resserrement des signaux des groupements aminés lorsqu'ils sont liés au carbone voisin du substituant aromatique. La comparaison des spectres d'autres sels d'ammonium entre eux semble montrer la généralité de ce phénomène dans la série des sels dérivés d'alkylamines.

En résumé, le second mécanisme (transamination suivie de substitution) doit être retenu. Il montre que la transamination, lorsqu'elle se produit, ne peut s'effectuer que sur le sel de départ :

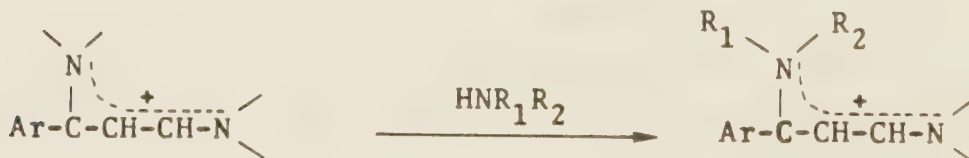


Les réactions décrites dans ce chapitre peuvent probablement s'interpréter en considérant les vitesses relatives des réactions de transamination et substitution :

- Si la vitesse de transamination est lente par rapport à celle de substitution l'obtention d'un sel d'ammonium dissymétrique est favorisée.
- Si la vitesse de transamination est très rapide par rapport à celle de substitution, la réaction conduit alors à un sel symétrique.
- Dans les cas intermédiaires, la réaction conduit à des mélanges de composés qu'il n'est pas possible de séparer. Ce phénomène se produit lorsque l'amine réagissante est cyclique.

3 - TRANSAMINATION DES SELS D'(ALKYLAMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM

Nous avons montré la généralité du processus de transamination des sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium portant sur le carbone 3 :



La réaction est effectuée en utilisant un large excès d'amine. Les rendements sont de l'ordre de 90 % quelle que soit la nature de l'alkylamine réagissante et des restes alkylaminés des sels initiaux.

Le tableau XXIV rassemble les points de fusion des composés originaux 12 obtenus par cette voie.

TABLEAU XXII

Spectres de RMN des sels d' (aryl-3 méthylamino-3 allylidène) alkylammonium



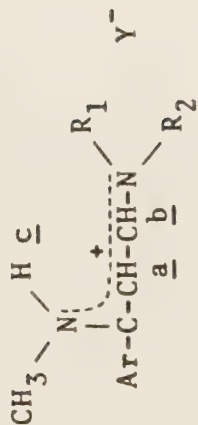
12

INTERPRETATION										
Composés (solvant)	Ar	-NR ₁ R ₂	Y	Ar		H _a	*H _b	H _c	-NCH ₃	-NR ₁ R ₂
				CH ₃	C ₆ H ₄					
$\frac{12a}{(CDCl_3)}$	p-CH ₃ C ₆ H ₄		I	2,33 (s)	7,43 (s.e)	5,25 (d) J = 11,9Hz		8,92 (s.e)	3,20 (d) J = 5,2Hz	CH ₂ α dē N 3,40 à 3,84 (m) CH ₂ β dē N 1,86 à 2,20 (m)
$\frac{12a}{(DMSO)}$	p-CH ₃ C ₆ H ₄		I	2,41 (s)	7,35 (s)	5,31 (d) J = 11,9Hz	7,43 (d)	9,09 (s.e)	3,10 (d) J = 5,2Hz	CH ₂ α dē N 3,40 à 3,78 (s.e) CH ₂ β dē N 1,77 à 2,17 (s.e)
$\frac{12b}{(CDCl_3)}$	p-CH ₃ C ₆ H ₄		I	2,47 (s)	7,55 (s.e)	5,66 (d) J = 12 Hz		8,83 (s.e)	3,27 (s.e)**	CH ₂ α dē N 3,58 et 3,87 (2s.e) CH ₂ β γ dē N 1,80 (s)

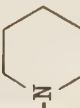
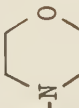
* Il n'a pas été possible de localiser les signaux correspondant au proton H_b

** La mauvaise résolution du spectre ne permet pas de distinguer les deux signaux du doublet

TAB^{LEAU} XXII (suite)



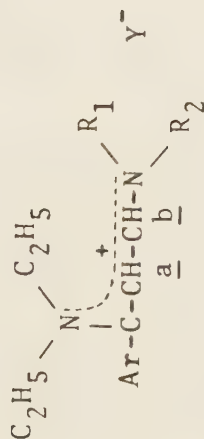
12

INTERPRETATION										
Composés (solvant)	Ar	-NR ₁ R ₂	Y	Ar		H _a	* H _b	H _c	-NCH ₃	-NR ₁ R ₂
				CH ₃	C ₆ H ₄					
$\frac{12c}{(CDCl_3)}$	p-CH ₃ OC ₆ H ₄		I	3,80 (s)	6,89 et 7,44 (2d) ΣJ = 8,8 Hz	5,34 (d) J=11,8Hz		8,46 (s.e)	3,11 (d) J= 5,2Hz	CH ₂ 3,27 à 3,89 α de N (m) CH ₂ 1,67 β de N (s)
$\frac{12d}{(CDCl_3)}$	p-CH ₃ OC ₆ H ₄		ClO ₄	3,85 (s)	7,00 et 7,48 (2d) ΣJ = 8,8 Hz	5,57 (d) J=12 Hz		ne se dis- tingue pas du bruit de fond	3,20 (d) J =5,2Hz	3,39 à 3,91 (m)

*. Il n'a pas été possible de localiser les signaux correspondant au proton H_b.

TABLEAU XXIII

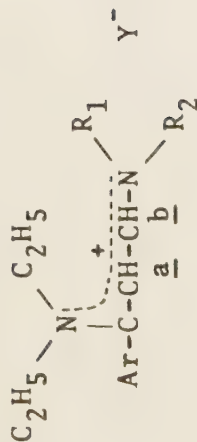
Spectres de RMN des sels d'(ary1-3 diéthylamino-3 allylidène) alkylammonium



12

Composés (solvant)	Ar	-NR ₁ R ₂	Y	INTERPRETATION					
				Ar		H _a	H _b	-NR ₁ R ₂	C ₂ H ₅
				CH ₃	C ₆ H ₄				
<u>12e</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	-NHCH ₃	ClO ₄	3,81 (s)	6,94 et 7,39 (2d) ΣJ = 8,8 Hz	5,38 (d) J= 11,8Hz	7,19 (d)	NH 7,61 (s.e) CH ₃ 3,16 (d) J = 5,2 Hz	CH ₂ 3,42 et 3,56 (2q) CH ₃ 1,21 et 1,33 (2t) J = 7,2 Hz
<u>12e</u> (DMSO)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	-NHCH ₃	ClO ₄	3,87 (s)	7,08 et 7,43 (2d) ΣJ = 8,9 Hz	5,47 (d) J = 12Hz	7,30 (d)	NH 9,17 (s) CH ₃ 3,13 (s)	CH ₂ 3,01 à 3,75 (m) CH ₃ 1,00 à 1,38 (s.e)
<u>12f</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	-N(CH ₃) ₂	I	2,45 (s)	7,29 (s)	5,72 (d) J = 12Hz	6,70 (d)	CH ₃ 3,08 et 3,58 (2s)	CH ₂ 3,40 et 3,73 (2q) CH ₃ 1,18 et 1,35 (2t) J = 7,2 Hz

TABLEAU XXIII (suite)



12

Composés (solvant)	Ar	-NR ₁ R ₂	Y	INTERPRETATION				
				Ar		H _a	H _b	-NR ₁ R ₂
				CH ₃	C ₆ H ₄			
<u>12g</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	-N(CH ₃) ₂	ClO ₄	3,90 (s)	7,05 et 7,30 (2d) ΣJ = 8,6 Hz	5,60 (d) J = 12 Hz	6,78 (d)	CH ₃ 3,06 et 3,43 (2s) CH ₂ 3,41 et 3,59 (2q) CH ₃ 1,17 et 1,32 (2t) J = 7,2 Hz
<u>12h</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ C ₆ H ₄		ClO ₄	2,43 (s)	7,29 (s)	5,52 (d) J = 12 Hz	6,77 (d)	CH ₂ 3,12 à 3,45 α de N 3,63 à 3,97 (2s.e) CH ₃ 1,75 à 2,27 β de N (m) CH ₃ 1,17 et 1,32 (2t) J = 7,2 Hz
<u>12i</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄		ClO ₄	3,86 (s)	7,08 et 7,38 (2d) ΣJ = 8,7 Hz	5,50 (d) J = 12 Hz	6,79 (d)	CH ₂ 3,15 à 3,50 α de N 3,63 à 3,95 (2s.e) CH ₃ 1,80 à 2,36 β de N (m) CH ₃ 1,17 et 1,29 (2t) J = 7,2 Hz

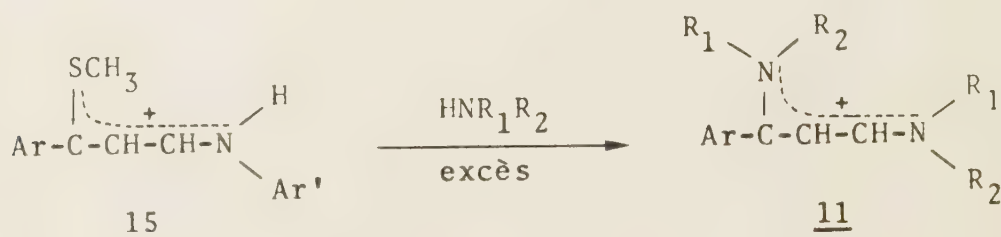
TABLEAU XXIII (suite)

Composés (solvant)	Ar		Y	INTERPRETATION					C ₂ H ₅
				Ar		H _a	H _b	-NR ₁ R ₂	
				CH ₃	C ₆ H ₄				
<u>12.i</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ C ₆ H ₄		ClO ₄	2,45 (s)	7,25 (s.e)	5,75 (d) J = 12 Hz	6,71 (d)	CH ₂ 3,10 à 3,42 α de N 3,71 à 4,06 (2s.e) CH ₃ 1,49 à 2,04 β γ de N (s.e)	CH ₂ 3,32 et 3,59 (2q) CH ₃ 1,15 et 1,32 (2t) J = 7,2 Hz
<u>12.k</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄		I	3,92 (s)	7,07 et 7,32 (2d) ΣJ = 8,6 Hz	5,88 (d) J=11,8Hz	6,77 (d)	CH ₂ 3,13 à 3,55 α de N 3,78 à 4,23 (2s.e) CH ₂ 1,53 à 2,17 β γ de N (s.e)	CH ₂ 3,39 et 3,75 (2q) CH ₃ 1,18 et 1,35 (2t) J = 7,2 Hz
<u>12.l</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ C ₆ H ₄		ClO ₄	2,44 (s)	7,28 (s)	5,85 (d) J= 12 Hz	6,81 (d)	3,15 à 4,13 (m)	CH ₂ 3,35 et 3,61 (2q) CH ₃ 1,16 et 1,33 (2t) J = 7,2 Hz
<u>12.m</u> (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄		ClO ₄	3,90 (s)	7,05 et 7,31 (2d) ΣJ = 8,8 Hz	5,83 (d) J = 12Hz	6,87 (d)	3,17 à 4,10 (m)	CH ₂ 3,37 et 3,64 (2q) CH ₃ 1,17 et 1,33 (2t) J = 7,0 Hz

Les renseignements de RMN figurent au tableau XXV.

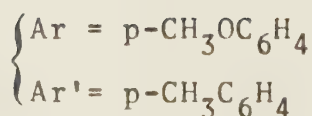
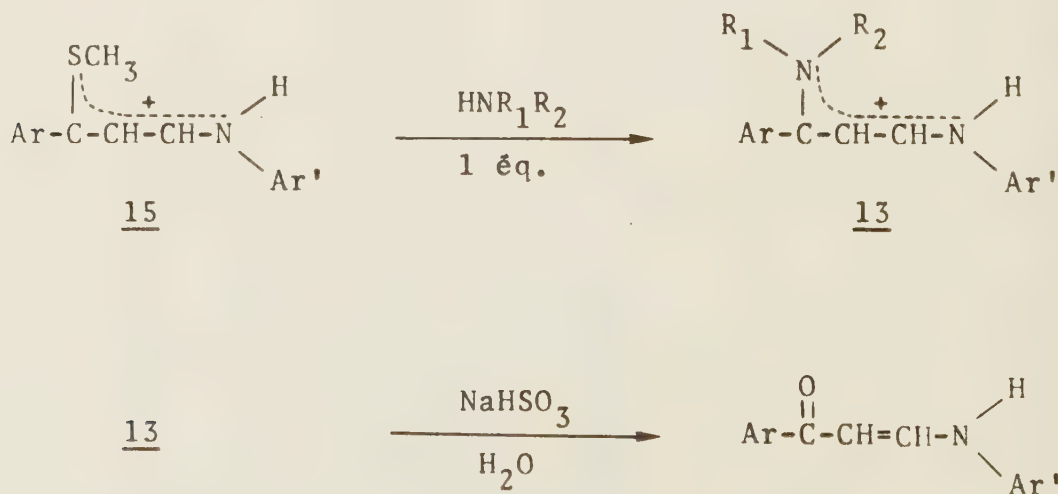
4 - ACTION DES ALKYLAMINES SUR LES IODURES D'(ARYL-3 METHYLTHIO-3 ALLYLIDENE) ARYLAMMONIUM

Les alkylamines en excès opposées aux iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) arylammonium 15 conduisent aux sels d'alkylammonium symétriques 11 :



En faisant réagir l'amine et l'iodure mole à mole, nous avons obtenu un deuxième sel 13, à côté du composé précédent 11.

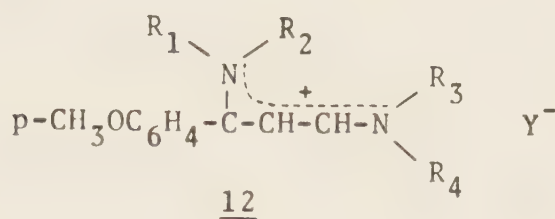
L'analyse s'accorde avec la formule d'un sel dissymétrique comportant les groupements $-\text{N}^+\text{HAr}'$ et $-\text{NR}_1\text{R}_2$. La RMN confirme cette structure mais ne permet pas d'attribuer leur position aux deux groupements précédents. L'attribution est finalement déduite du résultat de l'hydrolyse du composé 13 :



F° C = 153-154

TABLEAU XXIV

Sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium



$-\text{NR}_1\text{R}_2$	$-\text{NR}_3\text{R}_4$	Y	F° C
Diméthylamino	Monométhylamino	ClO_4	174-175
Diméthylamino	Diéthylamino	ClO_4	99-100
Diméthylamino	Pyrrolidino	ClO_4	157-158
Diméthylamino	Pipéridino	ClO_4	143-144
Diméthylamino	Morpholino	ClO_4	149
Pyrrolidino	Monométhylamino	ClO_4	242-244
Pyrrolidino	Diméthylamino	ClO_4	129-130
Pyrrolidino	Pipéridino	I_3	112
Pipéridino	Monométhylamino	ClO_4	200-202
Pipéridino	Diméthylamino	ClO_4	136-137
Morpholino	Monométhylamino	ClO_4	125-128
Morpholino	Diméthylamino	ClO_4	128-130

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} R_1 \quad R_2 \\ \diagdown \quad / \\ N \\ | \\ p-CH_3OC_6H_4-C-CH-CH-N \\ | \quad | \quad | \\ \text{a} \quad \text{b} \quad Y^- \\ \text{R}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ R_4 \end{array} \\
 12
 \end{array}$$

* Il n'a pas été possible de localiser les signaux correspondants.

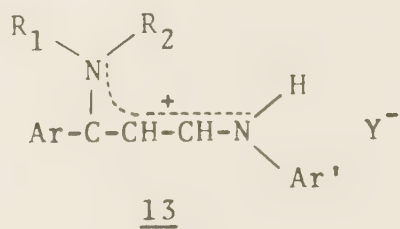
L'hydrolyse du sel 13 conduit à l'arylamino-propénone qui a été identifiée par comparaison de son spectre IR avec celui d'un échantillon authentique (28).

Les températures de fusion et les rendements relatifs aux composés 13 sont rassemblés dans le tableau XXVI.

Les renseignements de RMN figurent au tableau XXVII.

TABLEAU XXVI

Sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) arylammonium



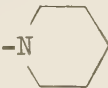
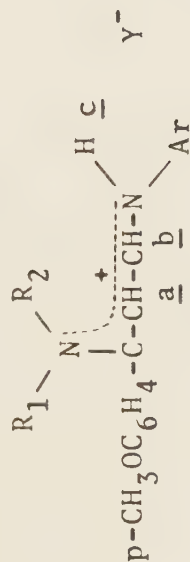
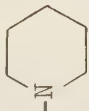
Ar	Ar'	-NR ₁ R ₂	Y	F°C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	-N(CH ₃) ₂	I	206-208	21
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅		ClO ₄	163-165	17
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	-N(CH ₃) ₂	I	228-230	30

TABLEAU XXVII

Spectres de RMN des sels d'arylammonium : (solvant CDCl_3)



13

Composés	Ar	$-\text{NR}_1\text{R}_2$	Y	INTERPRETATION							
				$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		Ar		H_a	H_b	H_c	$-\text{NR}_1\text{R}_2$
				CH_3	C_6H_4	CH_3	C_6H_4				
<u>13a</u>	C_6H_5	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	I	3,93 (s)	7,13 et 7,40 (2d) $\Sigma J = 8,8 \text{ Hz}$	7,22 (s)		masq.	masq.	11,60 (s.e)	3,17 et 3,53 (2s)
<u>13b</u>	C_6H_5		ClO_4	3,85 (s)	7,08 et 7,53 (2d) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$	7,35 (s.e)		masq.	masq.	10,67 (s)	CH_2 3,50 α de N (s.e) CH_2 1,62 β γ de N (s.e)
<u>13c</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	I	4,00 (s)	7,23 et 7,57 (2d) $\Sigma J = 8,8 \text{ Hz}$	2,32 (s)	7,22 (s)	masq.	masq.	11,83 (s.e)	3,23 et 3,58 (2s)

PARTIE EXPERIMENTALE

IODURES D'(ARYL-3 METHYLTHIO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM 10 et 15

Ont été préparés selon (22), par action de l'iodure de méthyle, sans solvant, sur les aminopropènethiones. Dans la plupart des cas, l'iodure résultant précipite par addition d'éther. Par contre, si l'aminopropènethione dérive de la monométhylamine, diméthylamine ou diéthylamine, l'iodure correspondant n'est pas cristallisable : les réactions ultérieures sont alors effectuées sur les huiles obtenues et les rendements sont calculés par rapport à l'aminopropènethione initiale.

ARYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENALS 14

Ont été obtenus selon (27) par hydrolyse des iodures d'alkylammonium 10 en présence de bisulfite de sodium.

SELS D'(ALKYLAMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM 11

A partir des iodures 10

A 1 g d'iodure de départ en solution dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 2 cm³ d'amine. On chauffe sous reflux pendant 1 h. La solution est concentrée et le résidu est repris par de l'acétate

d'éthyle additionné ou non d'acétone. Les cristallisations des iodures sont effectuées dans le même mélange ; cristaux blancs. Les perchlorates sont obtenus par traitement de l'iodure par une solution d'acide perchlorique.

A partir des propénals 14

A 1 g de propénal en solution dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 1 cm³ d'acide acétique cristallisable, puis 3 cm³ d'amine. On chauffe sous reflux pendant 1 h. A la solution refroidie, on ajoute 3 cm³ d'une solution d'acide perchlorique ($d = 1,67$). La solution est concentrée et le perchlorate d'ammonium précipite par addition d'eau glacée. Les cristallisations sont effectuées dans un mélange acétate d'éthyle-éthanol ; cristaux blancs.

Préparation des triiodures 11

a) A partir de l'iodure correspondant: on ajoute à la solution éthanolique de l'iodure une solution alcoolique saturée d'iode jusqu'à précipitation totale du triiodure. Les triiodures sont alors purifiés par cristallisation dans un mélange éthanol-acétonitrile ; cristaux rouge-brun.

b) A partir du perchlorate correspondant: on ajoute à la solution éthanolique du perchlorate une solution d'acide iodhydrique ($d = 1,70$). On chauffe au bain-marie pendant 10 mn. Par refroidissement, le triiodure cristallise lentement.

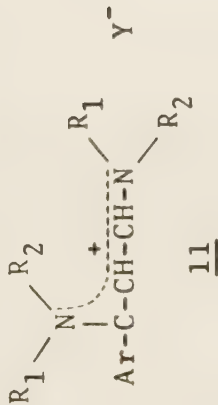
Le tableau XXVIII rassemble les sels d'alkylammonium symétriques obtenus.

SELS D'(ARYL-3 METHYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM ET D'(ARYL-3 DIETHYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM 12

A 1,5 g d'iodure 10, en solution dans 20 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 5 cm³ d'une solution aqueuse à 35 % de monométhylamine (3 cm³ de diéthylamine). Après reflux d'1 h, la solution refroidie

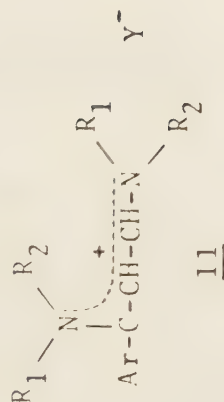
TABLEAU XXVIII

Sels d'((alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium



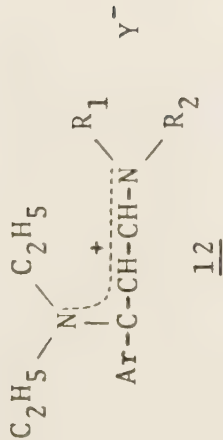
Ar	-NR ₁ R ₂	Y	F°C	Rdt %	Analyse			
p-Méthoxy-phényle	Méthylamino	I	175-176	46	C ₁₂ H ₁₇ IN ₂ O	: Calc. %	: C 43,38	H 5,16 N 8,43
						Tr.	: 43,42	5,18 8,41
p-Méthoxy-phényle	Diméthylamino	I	177-178	100	C ₁₄ H ₂₁ IN ₂ O	: Calc. %	: C 46,67	H 5,88
						Tr.	: 47,00	5,78
p-Méthoxy-phényle	Diméthylamino	ClO ₄	185	100	C ₁₄ H ₂₁ ClIN ₂ O ₅	: Calc. %	: C 50,53	H 6,36
						Tr.	: 50,46	6,17
p-Méthoxy-phényle	Diméthylamino	I ₃	105	86	C ₁₄ H ₂₁ I ₃ N ₂ O	: Calc. %	: C 27,38	H 3,45
						Tr.	: 27,50	3,55
p-Méthoxy-phényle	Diéthylamino	ClO ₄	121-122	76	C ₁₈ H ₂₉ ClIN ₂ O ₅	: Calc. %	: C 55,59	H 7,52
						Tr.	: 55,39	7,48
p-Méthoxy-phényle	Pyrrolidino	I ₃	96- 98	16	C ₁₈ H ₂₅ I ₃ N ₂ O	: Calc. %	: C 32,45	H 3,78 N 4,21
						Tr.	: 32,29	3,89 4,17

TABLEAU XXVIII (suite)



Ar	-NR ₁ R ₂	Y	F°C	Rdt %	Analyse			
p-Tolyle	Pipéridino	I ₃	124-125	13	C ₂₀ H ₂₉ I ₃ N ₂	: Calc. % : C 35,42 Tr. : 35,35	H 4,31 4,24	N 4,13 3,97
p-Méthoxy-phényle	Pipéridino	I ₃	105-107	22	C ₂₀ H ₂₉ I ₃ N ₂ O	: Calc. % : C 34,60 Tr. : 34,63	H 4,21 4,32	N 4,04 3,94
p-Tolyle	Morpholino	I	292-293	86	C ₁₈ H ₂₅ IN ₂ O ₂	: Calc. % : C 50,47 Tr. : 50,29	H 5,89 5,78	N 6,54 6,47
p-Méthoxy-phényle	Morpholino	ClO ₄	184-186	85	C ₁₈ H ₂₅ ClIN ₂ O ₇	: Calc. % : C 51,86 Tr. : 51,64	H 6,04 6,04	

Sels d'(aryl-3 diéthylamino-3 allylidène) alkylammonium



Ar	-NR ₁ R ₂	Y	F°C	Rdt %	Analyse
p-Méthoxy-phényle	Méthylamino	ClO ₄	93-95	53	C ₁₅ H ₂₃ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 51,94 H 6,69 Tr. : 52,17
p-Tolyle	Diméthylamino	I	165-166	89	C ₁₆ H ₂₅ IN ₂ : Calc. % : C 51,61 H 6,77 Tr. : 51,46
p-Méthoxy-phényle	Diméthylamino	ClO ₄	104-105	73	C ₁₆ H ₂₅ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 53,25 H 6,98 Tr. : 53,39
p-Tolyle	Pyrrolidino	ClO ₄	121-123	22	C ₁₈ H ₂₇ ClN ₂ O ₄ : Calc. % : C 58,29 H 7,34 Tr. : 58,07
p-Méthoxy-phényle	Pyrrolidino	ClO ₄	108-110	50	C ₁₈ H ₂₇ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 55,88 H 7,02 Tr. : 55,86
p-Tolyle	Pipéridino	ClO ₄	130-133	72	C ₁₉ H ₂₉ ClN ₂ O ₄ : Calc. % : C 59,29 H 7,59 Tr. : 59,44
p-Méthoxy-phényle	Pipéridino	I	148-150	88	C ₁₉ H ₂₉ IN ₂ O : Calc. % : C 53,27 H 6,82 Tr. : 53,22
p-Tolyle	Morpholino	ClO ₄	139-140	77	C ₁₈ H ₂₇ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 55,88 H 7,03 Tr. : 55,59
p-Méthoxy-phényle	Morpholino	ClO ₄	139-141	39	C ₁₈ H ₂₇ ClN ₂ O ₆ : Calc. % : C 53,66 H 6,75 Tr. : 53,71

Spectre de RMN : solvant CDCl_3

1,10 et 1,42	(2t)	2 CH_3 <u>g</u> $J = 7,2 \text{ Hz}$
3,15 et 3,21	(2s)	2 CH_3 <u>c</u>
3,25 et 3,77	(2q)	2 CH_2 <u>f</u> $J = 7,2 \text{ Hz}$
3,87	(s)	CH_3 <u>a</u>
5,53	(d)	H <u>d</u> } $J = 11,7 \text{ Hz}$
6,70	(d)	H <u>e</u> }
7,00 et 7,22	(2d)	C_6H_4 <u>b</u> $\Sigma J = 8,6 \text{ Hz}$

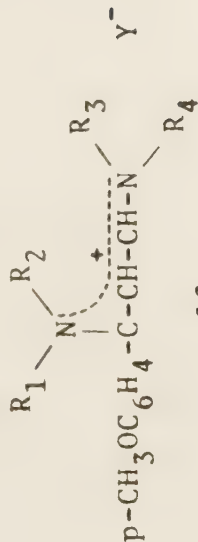
SELS D'(ALKYLAMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM 12 (obtenus par transamination)

A 0,5 g de perchlorate 11 ou 12 en solution dans 10 cm^3 d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 3 cm^3 d'alkylamine. On opère ensuite comme précédemment. Le nouveau sel transaminé est purifié par cristallisation dans le solvant approprié : acétate d'éthyle, éthanol-acétate d'éthyle, éthanol, éthanol aqueux, éthanol-éther sulfurique. Cristaux blancs ou blanc-jaunâtre. Les composés préparés sont rassemblés dans le tableau XXXI. Les rendements sont généralement de l'ordre de 90 %.

SELS D'(ALKYLAMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) ARYLAMMONIUM 13

A 0,005 mole d'iodure d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) arylammonium 15, en solution dans 20 cm^3 d'éthanol, on ajoute, sous agitation et sous reflux, le mélange suivant : 10 cm^3 d'éthanol, 1 cm^3 d'acide acétique cristallisable et 0,005 mole d'alkylamine. Le reflux est maintenu pendant 1 h. La solution est concentrée et le résidu est repris par de l'acétate d'éthyle additionné ou non d'acétone. La purification est effectuée par cristallisation dans le même mélange. Cristaux jaunes.

Sels d' (alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium

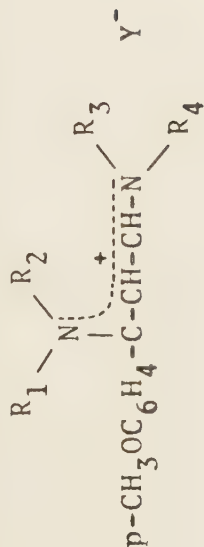


12

-NR ₁ R ₂	-NR ₃ R ₄	Y	F°C	Analyse
Diméthylamino	Monométhylamino	ClO ₄	174-175	C ₁₃ H ₁₉ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 48,98 Tr. : 49,22 H 6,00 5,94
Diméthylamino	Diéthylamino	ClO ₄	99-100	C ₁₆ H ₂₅ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 53,25 Tr. : 53,39 H 6,98 7,00
Diméthylamino	Pyrrolidino	ClO ₄	157-158	C ₁₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 53,54 Tr. : 53,59 H 6,46 6,57
Diméthylamino	Pipéridino	ClO ₄	143-144	C ₁₇ H ₂₅ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 54,76 Tr. : 55,01 H 6,76 6,78
Diméthylamino	Morpholino	ClO ₄	149	C ₁₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₆ : Calc. % : C 51,27 Tr. : 51,32 H 6,19 5,98
Pyrrolidino	Monométhylamino	ClO ₄	242-244	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 52,25 Tr. : 52,10 H 6,14 6,09
Pyrrolidino	Diméthylamino	ClO ₄	129-130	C ₁₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 53,55 Tr. : 53,79 H 6,46 6,55

TABLEAU XXXI (suite)

Sels d' (alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium



12

-NR ₁ R ₂	-NR ₃ R ₄	Y	F°C	Analyse
Pyrrolidino	Pipéridino	I ₃	112	C ₁₉ H ₂₇ I ₃ N ₂ O : Calc. % : C 33,55 Tr. : 33,77 H 4,00 4,04
Pipéridino	Monométhylamino	ClO ₄	200-202	C ₁₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 53,55 Tr. : 53,70 H 6,46 6,44
Pipéridino	Diméthylamino	ClO ₄	136-137	C ₁₇ H ₂₅ ClN ₂ O ₅ : Calc. % : C 54,76 Tr. : 54,76 H 6,76 6,70
Morpholino	Monométhylamino	ClO ₄	125-128	C ₁₅ H ₂₁ ClN ₂ O ₆ : Calc. % : C 49,93 Tr. : 50,29 H 5,87 6,01
Morpholino	Diméthylamino	ClO ₄	128-130	C ₁₆ H ₂₃ ClN ₂ O ₆ : Calc. % : C 51,27 Tr. : 51,53 H 6,19 6,55

Le tableau XXXII rassemble les sels 13 ainsi obtenus.

HYDROLYSE DE L'IODURE PRECEDENT 13c : p-METHOXYPHENYL-1 p-TOLUIDINO-3
PROPENE-2 ONE-1

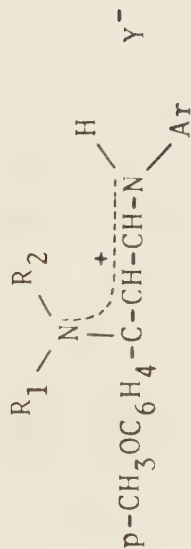
A 1 g de l'iodure en solution dans 15 cm³ d'éthanol, on ajoute sous agitation, 2 cm³ de bisulfite de sodium, puis 10 cm³ d'eau. On chauffe sous reflux pendant 5 h. Après refroidissement, la solution hydroéthanolique est diluée par 200 cm³ d'eau et extraite par du benzène. La phase organique décantée est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. La solution benzénique concentrée est chromatographiée sur alumine.

La purification de l'aminopropénone est achevée par cristallisation dans l'éthanol. Cristaux jaune-clair : F°C = 153-154 ;
Rdt % = 2.

Ce composé a également été préparé selon (29) par action du chlorhydrate de p-toluidine sur le sel de sodium du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal.

TABLEAU XXXII

Sels d' (alkylamino-3 aryl-3 allylène) arylammonium



13

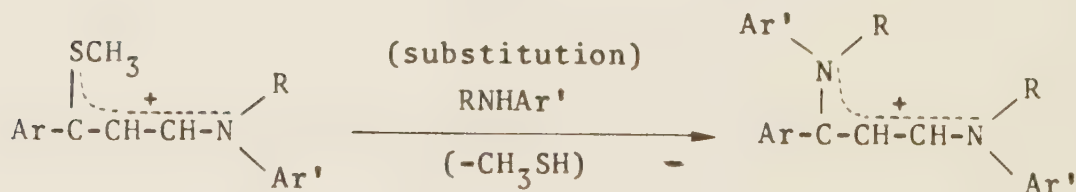
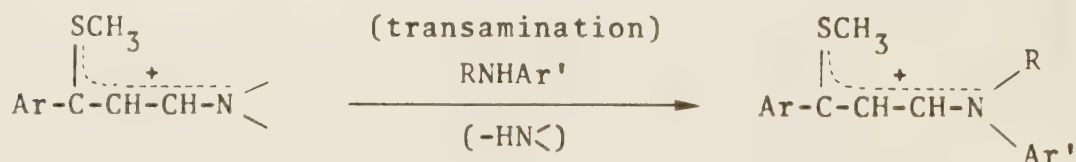
Ar	-NR ₁ R ₂	Y	F° C	Rdt %	Analyse			
Phényle	Diméthylamino	I	206-208	21	C ₁₈ H ₂₁ IN ₂ O	: Calc. %	: C 52,95	H 5,19 N 6,86
						Tr.	: 53,19	5,26 6,89
Phényle	Pipéridino	ClO ₄	163-165	17	C ₂₁ H ₂₅ ClN ₂ O ₅	: Calc. %	: C 59,92	H 5,99
						Tr.	: 60,33	5,94
p-Tolyle	Diméthylamino	I	228-230	30	C ₁₉ H ₂₃ IN ₂ O	: Calc. %	: C 54,03	H 5,49 N 6,63
						Tr.	: 54,17	5,33 6,58

CHAPITRE III

-ACTION DES ARYLAMINES SUR LES IODURES D'(ARYL-3 METHYLTHIO-3 ALLYLIDENE)AMMONIUM ET SUR LES ARYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENALS.

-TRANSAMINATION DES SELS D'(ARYL-3 ARYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ARYLAMMONIUM.

De la même façon que les alkylamines, les arylamines réagissent sur les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium. Il semble bien que le mécanisme observé soit le même que celui décrit dans le chapitre précédent.

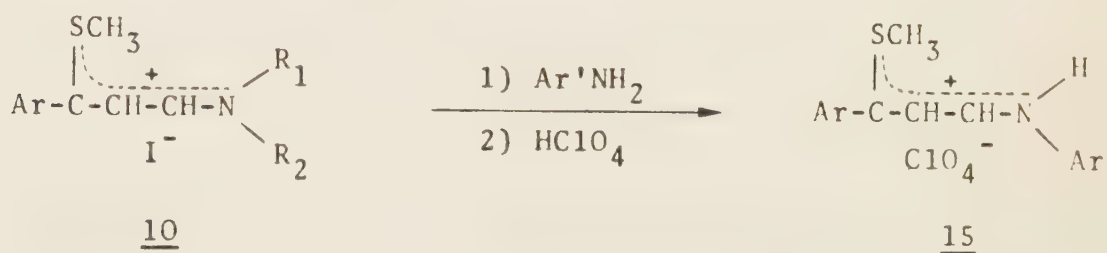


Les composés obtenus dépendent encore des vitesses relatives des deux réactions : transamination et substitution. Leurs préparations seront décrites dans la première partie. Le sujet de la deuxième partie sera la transamination des composés ainsi obtenus.

1 - ACTION DES ARYLAMINES SUR LES IODURES D'(ARYL-3 METHYLTHIO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM ET SUR LES ARYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENALS

1.1. - Action des arylamines primaires sur les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) ammonium

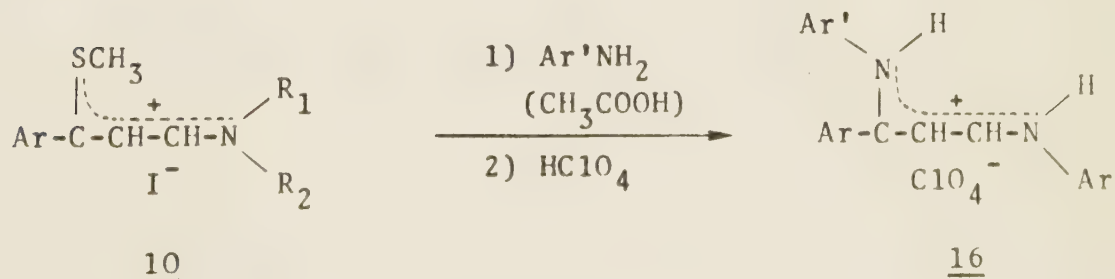
En opérant comme précédemment en solution éthanolique, les arylamines primaires transaminent le groupement aminé de l'iodure initial 10. Par contre, la réaction de substitution du groupement méthylthio-SCH₃ ne semble pas se produire :



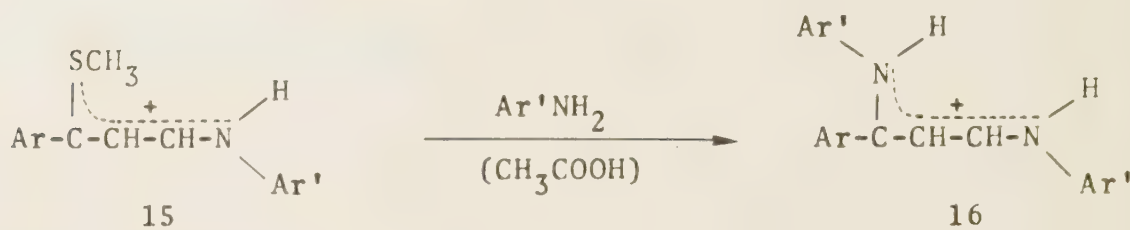
Le composé 15 a été identifié par comparaison de son spectre IR avec celui d'un échantillon authentique préparé au laboratoire (22).

De nombreux auteurs (3 ,30 ,31) signalent la substitution nucléophile du groupement amino au groupement méthylthio-SCH₃ en solution acétique. Nous avons donc pensé favoriser l'attaque des arylamines en ajoutant de l'acide acétique à la solution éthanolique.

Effectivement, dans ces conditions, les arylamines primaires réagissent sur le groupement méthylthio-SCH₃ et conduisent aux sels d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) arylammonium 16.



Les composés 16 sont plus simplement préparés par action de l'arylamine sur l'iodure d'arylammonium correspondant :



*La réaction a échoué lorsque l'arylamine réagissante est différente du groupement arylaminé de l'iodure initial : il n'a donc pas été possible d'isoler le sel d'arylammonium dissymétrique.

Les points de fusion et les rendements relatifs aux composés 16 sont rassemblés dans le tableau XXXIII.

Les renseignements de RMN figurent au tableau XXXIV.

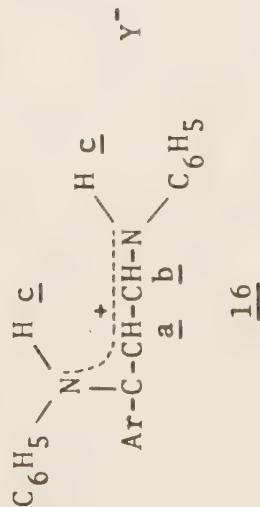
1.2. - Action de la N-méthylaniline sur les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) alkylammonium

En opérant en solution éthanolique, la N-méthylaniline est sans action sur les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) alkylammonium.

* Lorsque l'arylamine réagissante est différente de l'amine constitutive, la réaction est complexe : $\text{Ar}'\text{NH}_2$ provenant d'une éventuelle transamination de l'iodure initial est aussi susceptible de se substituer au groupement- SCH_3 . En conséquence, cette réaction se prête mal à la préparation des sels d'arylammonium dissymétriques.

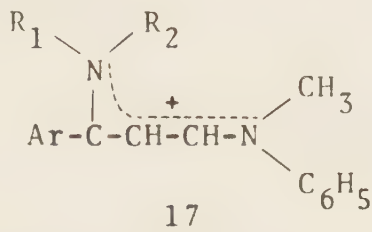
TABLEAU XXXIV

Spectres de RMN des sels d' (arylamino-3 allylidène) arylammonium : (solvant DMSO)



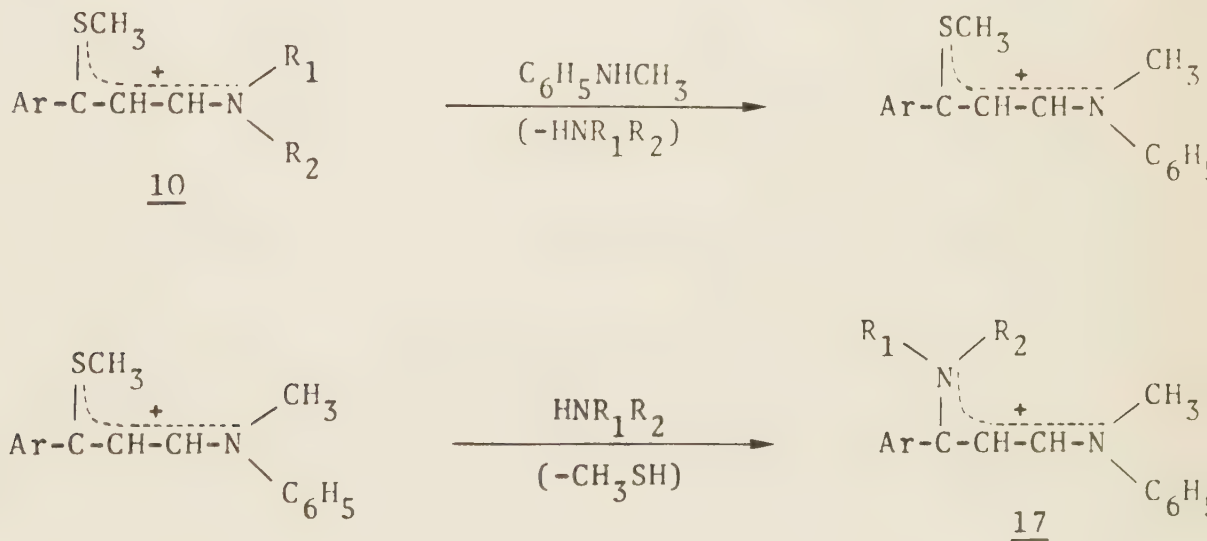
Composés	Ar	Y	INTERPRETATION				
			Ar	C ₆ H ₅	H _a	H _b	H _c
<u>16a</u>	C ₆ H ₅	ClO ₄	7,73 (s)	7,05 à 7,58 (m)	6,19 (d) J = 12 Hz	7,89 (d)	11,64 (s.e)
<u>16b</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	I	CH ₃ 3,85 (s) 7,11 et 7,63 (2d) ΣJ = 8,8 Hz	7,16 et 7,37 (2s)	6,13 (d) J = 12 Hz	7,89 (d)	11,45 (s.e)
<u>16b'</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	ClO ₄	CH ₃ 3,88 (s) 7,15 et 7,68 (2d) ΣJ = 8,8 Hz	7,23 et 7,45 (2s)	6,11 (d) J = 12 Hz	7,89 (d)	11,45 (s.e)

Nous avons alors tenté de modifier la réaction d'attaque de la N-méthylaniline en opérant en présence d'acide acétique. La réaction conduit au sel d'ammonium dissymétrique 17 comportant les groupements $-NCH_3C_6H_5$ et $-NR_1R_2$:



La structure du composé 17 est déterminée sans ambiguïté : la préparation et l'étude de son isomère de position (quant aux groupes aminés) sera détaillée au chapitre V.

Il faut donc admettre que le sel 17 résulte du mécanisme complexe :



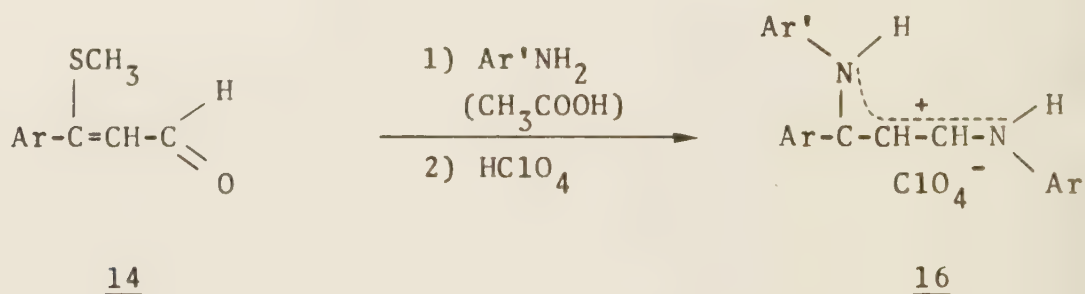
Il y aurait en premier lieu transamination du groupement alkylamino par le groupement N-méthylanilino, puis substitution du groupement alkylamino libéré au groupement méthylthio-SCH₃.

Les points de fusion et les rendements relatifs aux composés 17 sont rassemblés dans le tableau XXXV.

Les renseignements RMN figurent au tableau XXXVI.

1.3. - Action des arylamines primaires sur les aryl-3 méthylthio-3 propénals

Les méthodes décrites précédemment ne nous ont pas toujours donné satisfaction : la cristallisation des composés résultants est le plus souvent délicate. Nous avons pensé utiliser la variante signalée dans la préparation des sels d'alkylammonium symétriques qui nous avait alors donné de bons résultats :



En fait, nous avons retrouvé les mêmes difficultés de cristallisation qui doivent être dues à la nature de ces sels. Nous avons alors cherché à obtenir les imines correspondantes qui semblaient plus facilement purifiables :

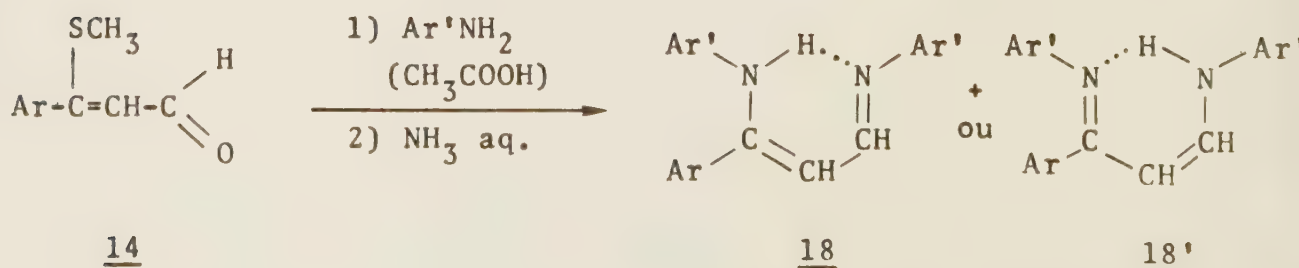
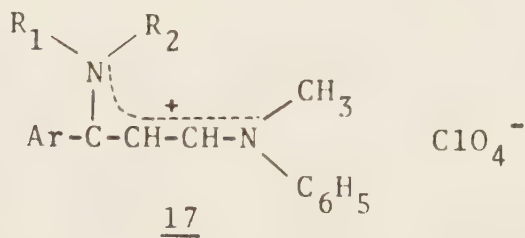
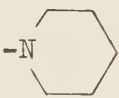


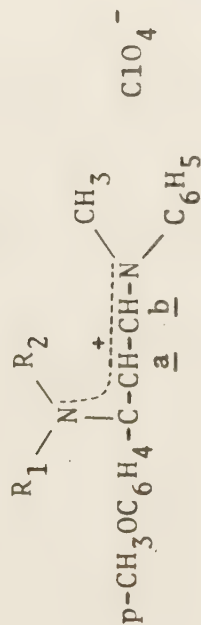
TABLEAU XXXV

Perchlorates d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) N-méthylphénylammonium

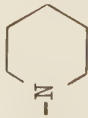


Ar	-NR ₁ R ₂	F°C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	-N(CH ₃) ₂	152-153	25
p-CH ₃ OC ₆ H ₄		174-175	37

Spectres de RMN des perchlorates d' (alkylamino-3 aryl-3 allylidène) N-méthylphénylammonium :
(solvant CDCl_3)

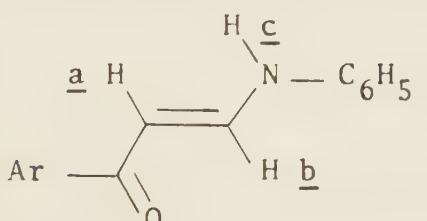
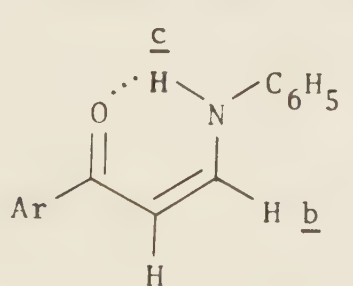
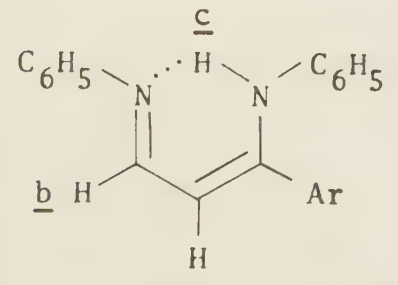


17

INTERPRETATION								
Composés	$\text{-NR}_1\text{R}_2$	$\text{p-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		C_6H_5	CH_3	H_a	H_b	$\text{-NR}_1\text{R}_2$
		CH_3	C_6H_4					
<u>17a</u>	$\text{-N(CH}_3)_2$	3,82 (s)	7,01 et 7,37 (2d) $\Sigma J = 8,7 \text{ Hz}$	7,27 (s.e)	3,58 (s)	5,95 (d) $J = 12 \text{ Hz}$	7,03 (d)	3,13 et 3,58 (2s)
<u>17b</u>		3,91 (s)	7,11 et 7,42 (2d) $\Sigma J = 8,7 \text{ Hz}$	7,33 (s.e)	3,67 (s.e)	6,14 (d) $J = 12 \text{ Hz}$	7,14 (d)	$\text{CH}_2 \text{ } \alpha \text{ de N}$ $\left\{ \begin{array}{l} 3,92 \text{ à } 4,22 \\ 3,30 \text{ à } 3,62 \end{array} \right.$ (2s.e) $\text{CH}_2 \text{ } \beta, \gamma \text{ de N}$ 1,50 à 2,10 (s.e)

Après addition d'ammoniaque, l'imine 18 et 18' est extraite du milieu réactionnel par du benzène. La solution benzénique concentrée est chromatographiée sur alumine. Par élution au benzène, puis par un mélange benzène-éther sulfurique, nous n'avons recueilli qu'une seule fraction et nous n'avons isolé par cristallisation qu'une seule imine 18.

La structure de l'imine 18 a été déterminée sur la base de considérations de RMN. Son spectre a été comparé à ceux de composés (18) ayant le même squelette carboné :

Ar = p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H _a	H _b	H _c	J _{ab}	J _{bc}
 (DMSO)	6,42 (d)	8,26 (2d)		12,5	12
 (CDCl₃)	5,98 (d)	7,47 (2d)	12,1 (s.e)	8	12
 (CDCl₃)	5,33 (d)	7,82 (d)	11,90 (s.e)	6,6	

Le tableau ci-dessus montre que le proton H_b se manifeste

sous la forme d'un doublet ($J_{ab} = 6,6 \text{ Hz}$) centré sur $7,82 \cdot 10^{-6}$. On peut donc écarter l'existence de la structure tautomère 18' où H_b apparaîtrait sous la forme d'un doublet de doublet dû au second couplage J_{NH-CH} . La valeur du déplacement chimique H_c ($11,90 \cdot 10^{-6}$) concorde avec l'existence d'un proton d'amine chélaté. La conformation s-cis est d'ailleurs confirmée par la valeur $J_{ab} = 6,6 \text{ Hz}$.

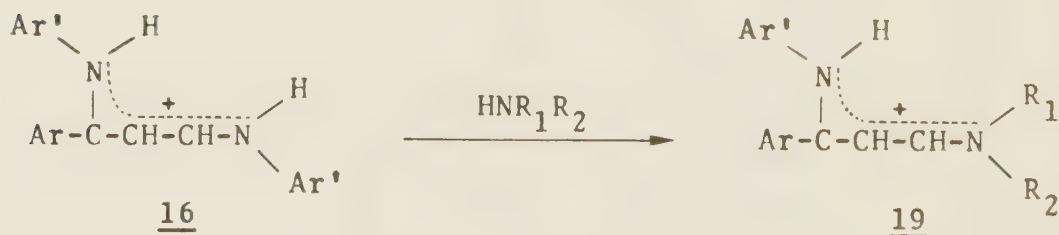
Les points de fusion et rendements relatifs aux imines 18 sont rassemblés dans le tableau XXXVII.

Les renseignements de RMN figurent au tableau XXXVIII.

2 - TRANSAMINATION DES SELS D'(ARYL-3 ARYLAMINO-3 ALLYLIDENE)ARYLAMMONIUM

2.1. - Transamination par les alkylamines

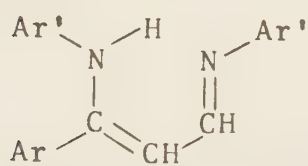
Les alkylamines opposées aux sels d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) arylammonium 16 donnent lieu à une réaction de transamination portant sur le carbone 1, et conduisent aux sels d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) alkylammonium 19 :



Le mécanisme est vraisemblablement le suivant :

TABLEAU XXXVII

Aryl-3 arylamino-3 propénimines

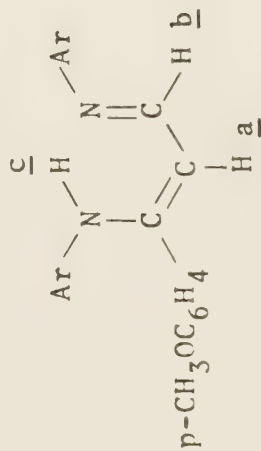


18

Ar	Ar'	F° C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	104-105	74
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	143-144	84
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	115-117	69

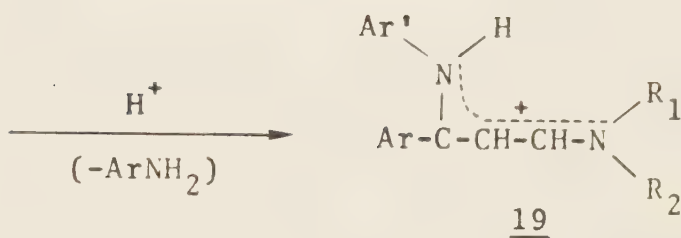
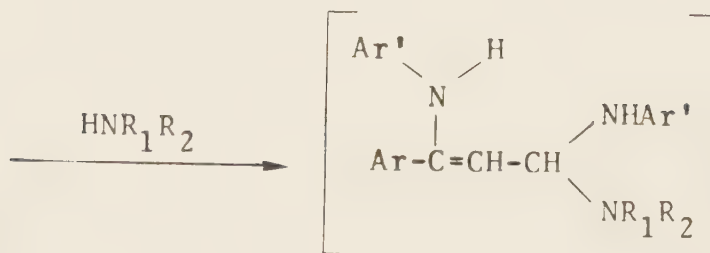
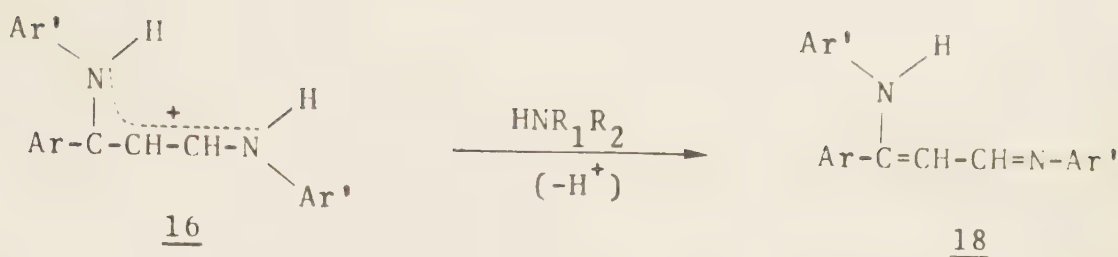
TABLEAU XXXVIII

Spectres de RMN des aryl-3 arylamino-3 propénimines : (solvant CDCl_3)



18

Composés	Ar	INTERPRETATION						H_c
		$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		Ar		H_a	H_b	
		CH_3	C_6H_4	C_6H_4	CH_3			
<u>18a</u>	C_6H_5	3,77 (s)	6,63 à 7,57 (m)			5,33 (d) J = 6,6Hz	7,82 (d)	11,90 (s.e)
<u>18b</u>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	3,82 (s)	6,73 et 7,38 (2d) $\Sigma J = 8,4 \text{ Hz}$	6,97 et 7,15 (2s)	2,27 et 2,33 (2s)	5,27 (d) J = 6,4Hz	7,90 (d)	11,6 (s.e)
<u>18c</u>	$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	3,75 ou 3,82 (s)	6,66 à 7,53 (m)		3,82 ou 3,75 et 3,82	5,23 (d) J = 6,4Hz	7,97 (d)	ne se dis- tingue pas du bruit de fond



Il se produirait d'abord une déprotonation spécifique du sel conduisant à l'aryl-3 arylamino-3 propénimine 18, puis une addition-élimination portant sur le groupement fonctionnel imine fournissant le sel 19.

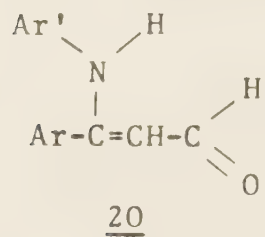
La vraisemblance du mécanisme proposé repose sur les observations suivantes :

- l'alkylamine réagissant sur le sel 16, en quantités équimoléculaires, déprotone l'azote lié au carbone 1 et conduit à l'imine 18 qui est isolée.

- l'imine précédente opposée à l'alkylamine utilisée en excès donne, après acidification, le sel 19.

TABLEAU XXXX

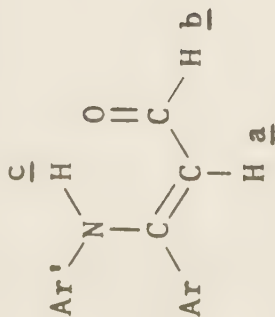
Aryl-3 arylamino-3 propénals



Ar	Ar'	F° C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	133-135	90
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	125-130	84
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	142-144	80

TABEAU XXXXII

Spectres de RMN des aryl-3 arylamino-3 propénals : (solvant CDCl₃)



20

Composés	Ar Ar'	INTERPRETATION						
		CH ₃ (Ar)	CH ₃ (Ar')	H _a	H _b	H _c	Ar	Ar'
<u>20a</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ C ₆ H ₅	3,77 (s)		5,25 (d) J = 2,4 Hz	9,21 (d)	12,19 (s.e)	6,76 et 7,24 (2d) ΣJ = 8,8Hz	7,02 (s.e)
<u>20b</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ p-CH ₃ C ₆ H ₄	3,76 (s)	2,22 (s)	5,24 (d) J = 2,4Hz	9,19 (d)	12,23 (s.e)	6,60 et 7,22 (2d) ΣJ = 8,7Hz	6,82 (s)
<u>20c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄ p-CH ₃ OC ₆ H ₄	3,67 et 3,72 (2s)		5,22 (d) J = 2,4Hz	9,11 (d)	12,16 (s.e)	6,46 à 7,28 (m)	

PARTIE EXPERIMENTALE

ACTION DES ARYLAMINES PRIMAIRES SUR LES IODURES D'(ARYL-3 METHYLTHIO-3 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM 10

A 1 g d'iodure de départ 10 en solution dans 15 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 1 g d'amine. On chauffe sous reflux pendant 1 h. Après refroidissement, la solution est traitée par une solution d'acide perchlorique ($d = 1,67$). Par addition d'eau glacée, le sel d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) arylammonium 15 précipite. Il est purifié par cristallisation dans l'éthanol. Cristaux jaunes; Rdt % = 90. Les composés 15 ont été identifiés par comparaison de leurs spectres IR avec ceux des perchlorates obtenus par méthylation des arylaminopropène-thiones.

SELS D'(ARYL-3 ARYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ARYLAMMONIUM 16

- A partir des iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) alkylammonium 10

A 2 g d'iodure de départ 10 en solution dans 20 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 2 cm³ d'acide acétique cristallisable et 2 g d'amine. Après reflux d'1 h, la solution refroidie est traitée par une solution d'acide perchlorique. A la solution concentrée, on ajoute de l'eau glacée et le perchlorate 16 précipite. Les cristallisations souvent délicates sont effectuées dans un mélange acétate d'éthyle-éthanol. Cristaux jaunes ; Rdt % : 20 à 30.

- A partir des iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène)
arylammonium 15

La façon d'opérer est identique à la précédente.
Cristaux jaunes.

- A partir des aryl-3 méthylthio-3 propénals 14

A 1 g de propénal en solution dans 15 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 1 cm³ d'acide acétique cristallisable et 1 g d'amine. La réaction est ensuite conduite comme précédemment.

Les composés 16 sont rassemblés dans le tableau XXXXIII.
Les rendements indiqués sont relatifs à la deuxième méthode. L'iodure décrit a été obtenu par action d'une solution d'acide iodhydrique sur l'imine correspondante.

PERCHLORATES D'(ALKYLAMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) N-METHYLPHENYLAMMONIUM 17

A 1,5 g d'iodure de départ 10 en solution dans 15 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 1,5 cm³ de N-méthylaniline et 1,5 cm³ d'acide acétique cristallisable. On chauffe sous reflux pendant 1 h. Après refroidissement la solution est traitée par une solution d'acide perchlorique. Par addition d'eau glacée à la solution concentrée, il se forme une huile brune. Le liquide surnageant est éliminé et l'huile est cristallisée dans un mélange acétate d'éthyle-acétone ; cristaux jaune-beige.

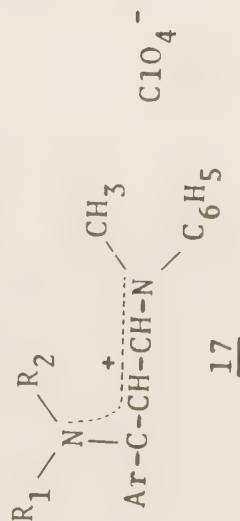
Les perchlorates préparés sont rassemblés dans le tableau XXXXIV.

ARYL-3 ARYLAMINO-3 PROPENIMINES 18

A 1 g d'aryl-3 méthylthio-3 propénal 14 en solution dans 15 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 1 cm³ d'acide acétique cristallisable et 1 g d'amine. On chauffe sous reflux pendant 1 h.

TABLEAU XXXIV

Perchlorates d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) N-méthylphénylammonium



17

Ar	-NR ₁ R ₂	F°C	Rdt, %	Analyse			
p-Méthoxy-phényle	Diméthylamino	152-153	25	C ₁₉ F ₂₃ ClN ₂ O ₅	: Calc. % : C	57,79	H 5,87 N 7,10
					Tr. : 57,76		5,65 7,27
p-Méthoxy-phényle	Pipéridino	174-175	37	C ₂₂ F ₂₇ ClN ₂ O ₅	: Calc. % : C	60,75	H 6,26 N 6,44
					Tr. : 60,66		6,05 6,61

La solution est traitée par une solution d'ammoniaque à 15 %. Après refroidissement, la solution est diluée par 200 cm³ d'eau et extraite par du benzène. La phase organique décantée est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. La solution benzénique concentrée est chromatographiée sur alumine. Par élution avec un mélange benzène-éther sulfurique, on ne recueille qu'une seule fraction jaune. La purification de l'imine est achevée par cristallisation dans l'éthanol aqueux. Cristaux jaunes.

Les imines 18 obtenues figurent au tableau XXXXV.

PERCHLORATES D'(ARYL-3 ARYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM 19

- à partir des sels 16

A 0,5 g de perchlorate 16 en solution dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 3 cm³ d'alkylamine. Après un reflux d'1 h, la solution refroidie est traitée par une solution d'acide perchlorique jusqu'à pH acide. Par addition d'eau glacée le perchlorate d'ammonium précipite. Il est purifié par cristallisation dans le solvant approprié : acétate d'éthyle, acétate d'éthyle-éthanol, éthanol, éthanol-éther sulfurique. Cristaux blancs ou blanc-jaunâtre.

- à partir de l'imine 18

La façon d'opérer ne diffère pas de la précédente. Les rendements sont du même ordre de grandeur.

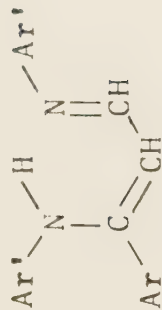
Les composés 19 obtenus sont rassemblés dans le tableau XXXXVI. Les rendements sont relatifs à la première méthode citée.

ACTION DES ALKYLAMINES EN QUANTITES EQUIMOLECULAIRES SUR LES SELS D'(ARYL-3 ARYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ARYLAMMONIUM 16

A 0,005 mole de sel 16, en solution éthanolique, on ajoute, sous agitation, 0,005 mole d'amine. On chauffe sous reflux pendant quelques minutes. Après refroidissement, la solution est diluée par

TABEAU XXXV

Aryl-3 arylamino-3 propénimines

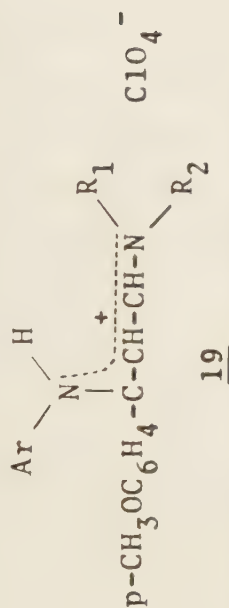


18

Ar	Ar'	F°C	Rdt %	Analyse			
p-Méthoxy-phényle	Phényle	104-105	74	C ₂₂ H ₂₀ N ₂ O	: Calc. %	: C 80,46	H 6,14
					Tr.	: 80,26	6,34
p-Méthoxy-phényle	p-Tolyle	143-144	84	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O	: Calc. %	: C 80,86	H 6,79
					Tr.	: 80,91	6,85
							N 7,86
							7,73
p-Méthoxy-phényle	p-Méthoxy-phényle	115-117	69	C ₂₄ H ₂₄ N ₂ O ₃	: Calc. %	: C 74,20	H 6,23
					Tr.	: 74,17	6,33
							N 7,21
							7,01

TABLEAU XXXXVI

Perchlorates d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) allylammonium



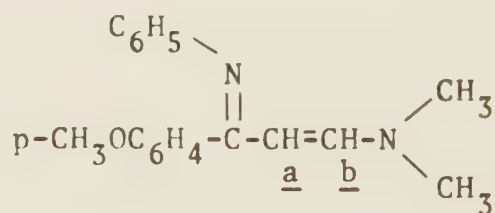
Ar	-NR ₁ R ₂	F°C	Rdt %	Analyse			
Phényle	Monométhylamino	136-137	68	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₅	: Calc. %	: C 55,66	H 5,22
					Tr.	: 55,42	5,28
Phényle	Diméthylamino	156-158	89	C ₁₈ H ₂₁ ClN ₂ O ₅	: Calc. %	: C 56,77	H 5,56
					Tr.	: 56,85	5,54
Phényle	Diéthylamino	123-125	89	C ₂₀ H ₂₅ ClN ₂ O ₅	: Calc. %	: C 58,75	H 6,16
					Tr.	: 58,88	6,28
Phényle	Pyrrolidino	208-210	82	C ₂₀ H ₂₃ ClN ₂ O ₅	: Calc. %	: C 59,04	H 5,70
					Tr.	: 58,97	5,52
Phényle	Pipéridino	161-163	84	C ₂₁ H ₂₅ ClN ₂ O ₅	: Calc. %	: C 59,92	H 5,99
					Tr.	: 59,87	6,08
Phényle	Morpholino	207-208	78	C ₂₀ H ₂₃ ClN ₂ O ₆	: Calc. %	: C 56,80	H 5,48
					Tr.	: 56,58	5,37
p-Tolyle	Diméthylamino	137-140	72	C ₁₉ H ₂₃ ClN ₂ O ₅	: Calc. %	: C 57,79	H 5,87
					Tr.	: 57,85	5,73
p-Méthoxy-phényle	Diméthylamino	138-142	65	C ₁₉ H ₂₃ ClN ₂ O ₆	: Calc. %	: C 55,54	H 5,67
					Tr.	: 55,61	5,54

200 cm³ d'eau et extraite par du benzène. La phase organique décantée est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. Elle est chromatographiée sur alumine neutre. Par élution avec un mélange benzène-éther sulfurique, on recueille une fraction jaune. La purification de l'imine est terminée par cristallisation dans l'éthanol aqueux. Les rendements sont de l'ordre de 90%.

HYDROLYSE DES PERCHLORATES D'(ARYL-3 ARYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM 19

A 1,5 g de perchlorate 19, en solution dans 20 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 15 cm³ d'une solution de soude à 15 %. On chauffe sous reflux pendant 20 mn. La solution refroidie est diluée à l'eau et extraite par du benzène. La phase organique décantée est lavée à l'eau puis séchée sur sulfate de sodium. Elle est chromatographiée sur alumine neutre. Par élution à l'éther sulfurique, on recueille une première fraction jaune. Cette première fraction fournit l'arylamino-3 propénal 20 qui est purifié par cristallisation dans l'éthanol aqueux. En éluant à l'acétone, il apparaît une deuxième fraction jaune qui, concentrée, conduit à une huile : elle a été identifiée par RMN comme étant une alkyldamino-3 N-aryl aryl-1 propénimine 21.

Spectre de RMN : solvant CDCl₃



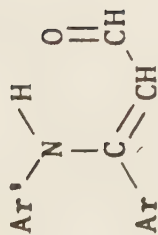
21

2,68	(s)	-N(CH ₃) ₂
3,78	(s)	CH ₃ O
4,97	(d)	H _a J = 13,5 Hz
masq.		H _b
6,66 à 7,59	(m)	9H aromatiques

Les composés 20 sont rassemblés dans le tableau XXXXVII.

TABEAU XXXVII

Aryl-3 arylamino-3 propénals



20

Ar	Ar'	F°C	Rdt %	Analyse					
p-Méthoxy-phényle	Phényle	133-135	90	C ₁₆ H ₁₅ NO ₂	: Calc. %	: C 75,87	H 5,97	N 5,53	0 12,63
					Tr.	: 75,68	6,01	5,40	12,81
p-Méthoxy-phényle	p-Tolyle	125-130	84	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	: Calc. %	: C 76,38	H 6,41	N 5,24	
					Tr.	: 76,31	6,62	5,20	
p-Méthoxy-phényle	p-Méthoxy-phényle	142-144	80	C ₁₇ H ₁₇ NO ₃	: Calc. %	: C 72,07	H 6,05		
					Tr.	: 72,31	6,04		

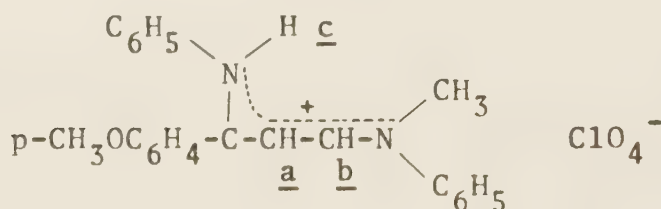
ACTION DE LA N-METHYLANILINE SUR LE PERCHLORATE 16b'

A 1 g de sel 16b', en solution dans 15 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 5 cm³ de N-méthylniline. Après reflux d'1 h, la solution refroidie est traitée par une solution d'acide perchlorique jusqu'à pH acide. Par addition d'eau glacée, il se forme une huile brune. Le liquide surnageant est éliminé et l'huile est cristallisée dans l'éthanol. La purification est effectuée par cristallisation dans le même solvant.

Cristaux jaune-vert; F°C : 146-149; Rdt % = 43.

Analyse : C₂₃H₂₃ClN₂O₅ : Calc. % : C 62,37 H 5,23
Tr. : 62,26 5,32

Spectre de RMN : solvant DMSO.



3,50	(s)	CH ₃	
3,87	(s)	CH ₃ O	
7,12 et 7,66(2d)		C ₆ H ₄	ΣJ = 9 Hz
7,35	(s.e)	C ₆ H ₅	
ne se distinguent pas du bruit de fond			H _a , H _b , H _c

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET TRANSAMINATION DES SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM, D'(AMINO-3 BUTENE-2 YLIDENE) AMMONIUM ET DU SEL D'(ANILINO-3 DIPHENYL-1,3 ALLYLIDENE) PHENYLAMMONIUM.

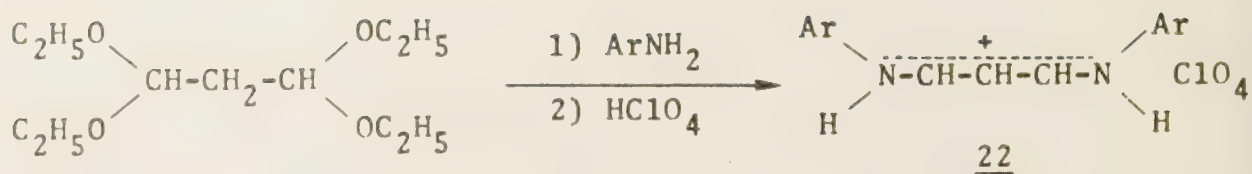
L'étude bibliographique concernant les sels d'(amino-3 allylidène) ammonium et d'(amino-3 butène-2 ylidène) ammonium révèle une grande diversité de voies d'obtention (cf. rappel bibliographique). Par contre, il ne semble pas que leur transamination ait été étudiée. Nous avons mis à profit cette lacune pour rechercher de nouvelles synthèses plus particulièrement basées sur les transaminations.

En dernier lieu nous étudierons la réactivité d'un vinylogue de sel d'amidinium comportant deux substituants arylés liés aux carbones 1 et 3.

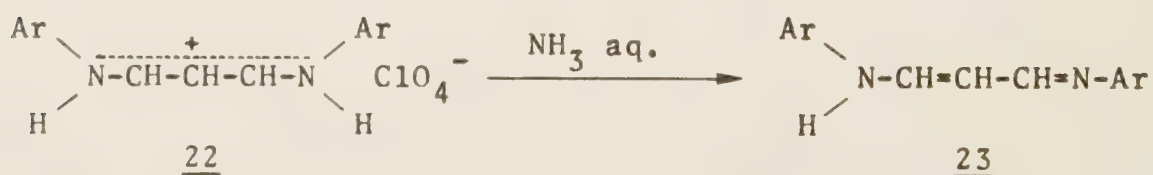
1 - SYNTHESE ET TRANSAMINATION DES SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM

1.1. - Synthèse des perchlorates d'(arylamino-3 allylidène) arylammonium et des imines correspondantes

Nous nous sommes inspiré d'une méthode décrite par RUPE et HUBER (6) : action d'une arylamine sur le diacétal de l'aldéhyde malonique, en présence d'acide perchlorique.



Les N-aryl arylamino-3 propénimines 23 sont obtenues en opposant une solution ammoniacale aux perchlorates 22 :



Les points de fusion et les rendements relatifs aux composés 22 et 23 sont rassemblés dans les tableaux XXXXVIII et L.

Les renseignements de RMN figurent aux tableaux IL et LI.

1.2. - Transamination par les alkylamines des sels d'(arylamino-3 allylidène) arylammonium et des imines correspondantes.

Les alkylamines opposées aux perchlorates 22 donnent lieu à un phénomène de double transamination. Le mécanisme est vraisemblablement le suivant :

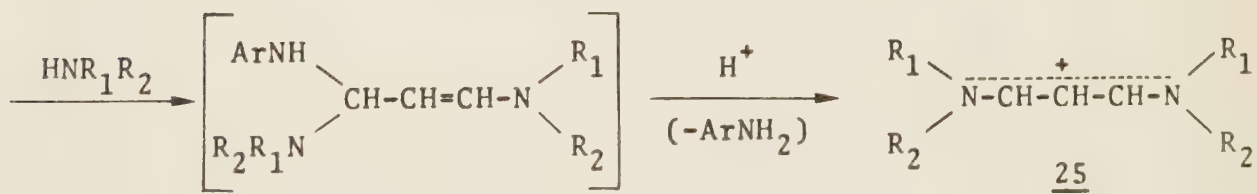
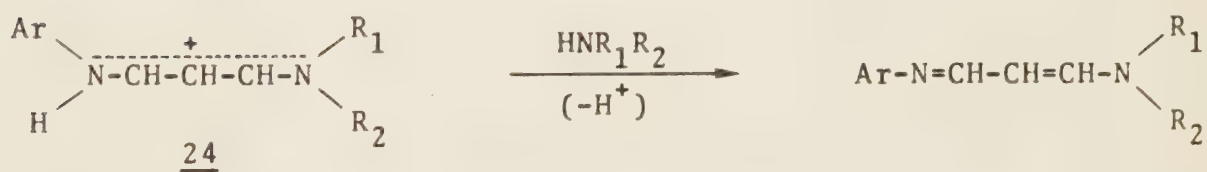
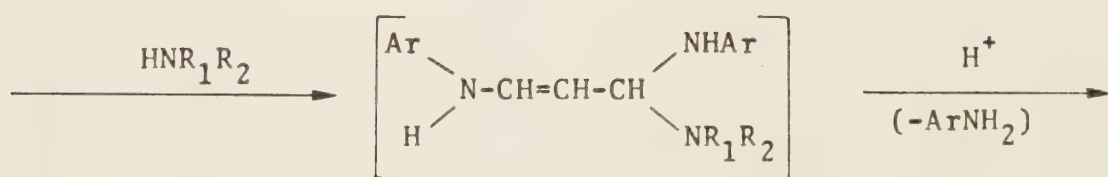
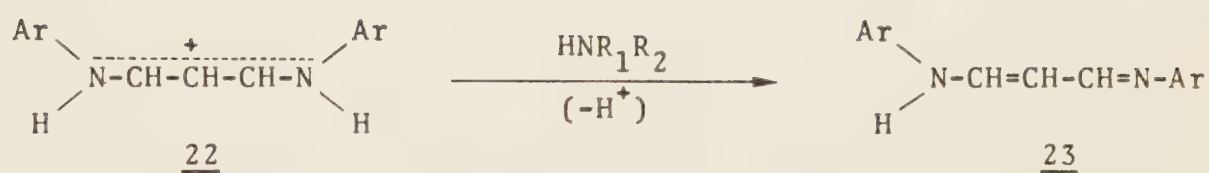
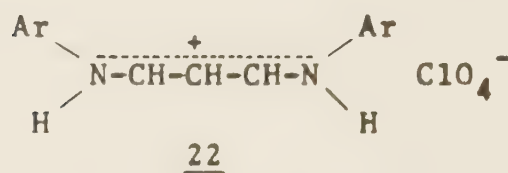


TABLEAU XXXXVIII

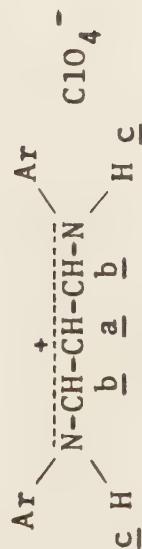
Perchlorates d'(arylamino-3 allylidène) arylammonium



Ar	F° C	Rdt %
C ₆ H ₅	212-215	55
p-CH ₃ C ₆ H ₄	236-241	46
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	235-240	22

TABEAU II

Spectres de RMN des perchlorates d'(arylamino-3 allylidène) arylammonium :
(solvant DMSO)

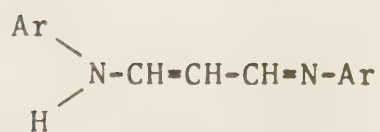


22

Composés	Ar	INTERPRETATION				
		Ar		H _a	H _b	H _c
		CH ₃	C ₆ H ₄			
<u>22a</u>	C ₆ H ₅		7,42 (s)	6,18 (t) J = 11,6 Hz	8,75 (d)	11,92 (s.e)
<u>22b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	2,32 (s)	7,25 (s)	6,12 (t) J = 11,6 Hz	8,63 (d)	11,73 (s.e)
<u>22c</u>	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	3,78 (s)	7,01 et 7,31 (2d) ΣJ = 9 Hz	6,08 (t) J = 11,6 Hz	8,65 (d)	11,68 (s.e)

TABLEAU L

N-aryl arylamino-3 propénimines

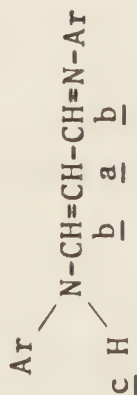


23

Ar	F°C	Rdt %
C ₆ H ₅	110-113	85
p-CH ₃ C ₆ H ₄	162-164	66
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	183-185	55

TABLEAU LI

Spectres de RMN des N-aryl arylamino-3 propénimines

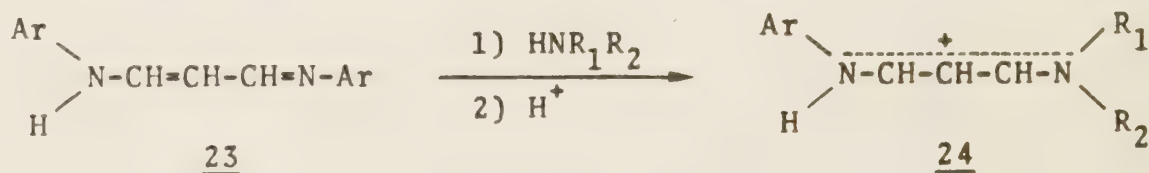


23

Composés (solvant)	Ar	INTERPRETATION				
		Ar		H _a	H _b	H _c
		CH ₃	C ₆ H ₄			
$\frac{23a}{(\text{CDCl}_3)}$	C ₆ H ₅		$7,15$ (m)	$5,12$ (t) J = 6,4 Hz	$7,65$ (d)	$11,08$ (s.e)
$\frac{23b}{(\text{CDCl}_3)}$	p-CH ₃ C ₆ H ₄	$2,32$ (s)	$7,03$ (s.e)	$5,05$ (t) J = 6,4 Hz	$7,65$ (d)	$10,48$ (s.e)
$\frac{23c}{(\text{DMSO})}$	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	$3,73$ (s)	$6,86$ et $7,07$ (2d) ΣJ = 9 Hz	$5,60$ (t) J = 10,2Hz	$7,85$ (d)	ne se distingue pas du bruit de fond

La déprotonation du sel 22 serait suivie d'une addition-élimination sur le groupement fonctionnel imine conduisant au sel 24, le sel 24 subirait alors la même suite de réactions aboutissant au sel 25.

Dans le cas où la réaction est effectuée directement sur l'imine 23, elle se trouve naturellement bloquée au stade du composé d'addition de l'alkylamine sur l'aminopropénimine elle-même. Un passage rapide en milieu acide conduit alors au sel d'(arylamino-3 allylidène) alkylammonium 24 :

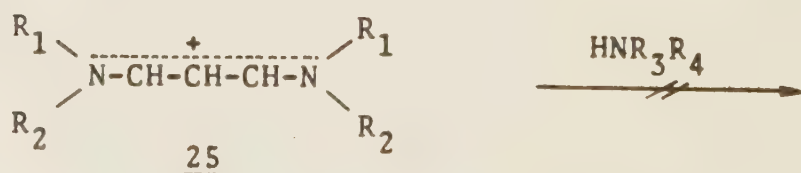


Les points de fusion et les rendements relatifs aux composés 24 et 25 sont rassemblés dans les tableaux LIII et LIV.

Les renseignements de RMN figurent respectivement aux tableaux LIII et IV.

1.3. - Transamination des sels d'(alkylamino-3 allylidène) alkylammonium

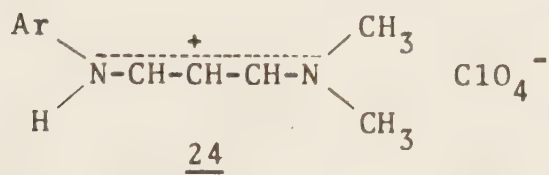
De façon générale les sels d'(alkylamino-3 allylidène) alkylammonium 25, opposés aux alkylamines autres que leur amine constitutive, ne donnent lieu qu'à des réactions de transamination faibles ou nulles : dans la plupart des cas, nous retrouvons le produit de départ dans des proportions importantes :



De même, les arylamines sont sans action sur les sels 25.

TABLEAU LII

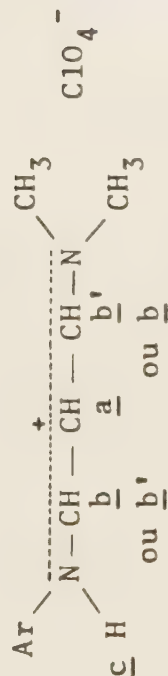
Perchlorates d'(arylamino-3 allylidène) alkylammonium



Ar	F°C	Rdt %
C ₆ H ₅	155	75
p-CH ₃ C ₆ H ₄	164-166	36

TABLEAU LIII

Spectres de RMN des perchlorates d'(arylamino-3 allylidène) alkylammonium :
(solvant DMSO)

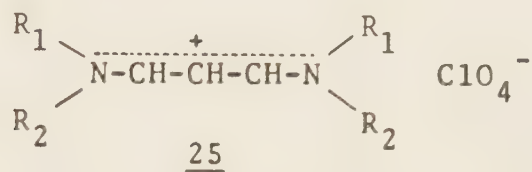


24

Composés	Ar	INTERPRETATION					
		Ar		$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	H_a	H_b	H_b'
		CH_3	C_6H_4				
<u>24a</u>	C_6H_5	$7,35$ (s)		$3,17$ et $3,37$ (2s)	$5,73$ (t) $J = 11,6\text{Hz}$	$8,05$ (d)	$8,43$ (d)
<u>24b</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$2,32$ (s)	$7,22$ (s)	$3,15$ et $3,36$ (2s)	$5,70$ (t) $J = 11,6\text{Hz}$	$8,02$ (d)	$8,40$ (d)
							$11,38$ (s.e)
							$11,23$ (s.e)

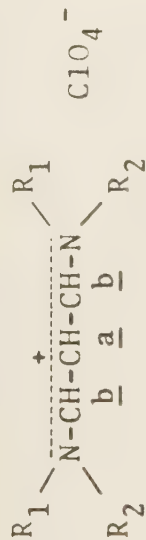
TABLEAU LIV

Perchlorates d'(alkylamino-3 allylidène) alkylammonium

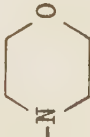


$-\text{NR}_1\text{R}_2$	F°C	Rdt %
$-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	118-119	87
	111-112	61
	131	96
	125-126	96

Spectres de RMN des perchlorates d'(alkylamino-3 allylidène) alkylammonium : (solvant CDCl_3)



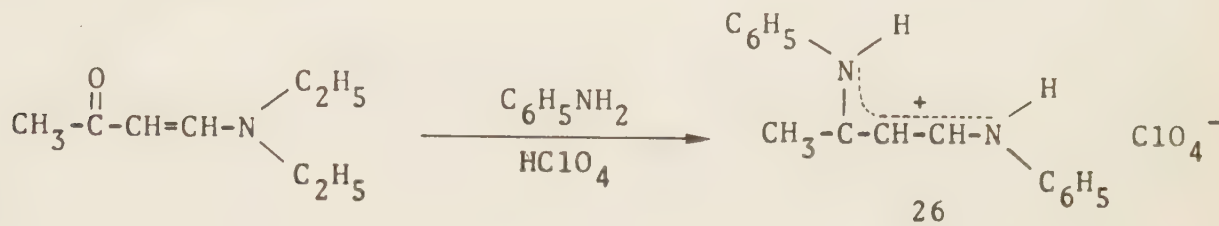
25

Composés	-NR ₁ R ₂	INTERPRETATION		
		H _a	H _b	-NR ₁ R ₂
<u>25a</u>	-N(CH ₃) ₂	5,28 (t) J = 11,7 Hz	7,74 (d)	CH ₃ 3,14 et 3,33 (2s)
<u>25b</u>		5,13 (t) J = 11,7 Hz	7,91 (d)	CH ₂ 3,37 à 3,92 α de N (m) CH ₂ 1,92 à 2,27 β de N (s.e)
<u>25c</u>		5,50 (t) J = 11,7 Hz	7,72 (d)	CH ₂ 3,58 α de N (s.e) CH ₂ 1,72 β, γ de N (s.e)
<u>25d</u>		5,69 (t) J = 11,7 Hz	7,79 (d)	CH ₂ 3,75 α, β de N (s.e)

2 - SYNTHÈSE ET TRANSAMINATION DES PERCHLORATES D'(AMINO-3 BUTÈNE-2 YLIDÈNE) AMMONIUM

2.1. - Synthèse de quelques perchlorates d'(amino-3 butène-2 ylidène) ammonium

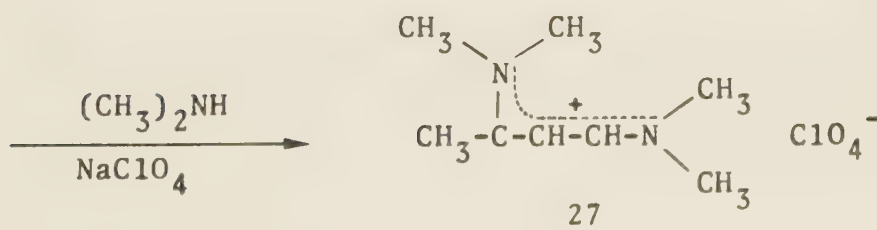
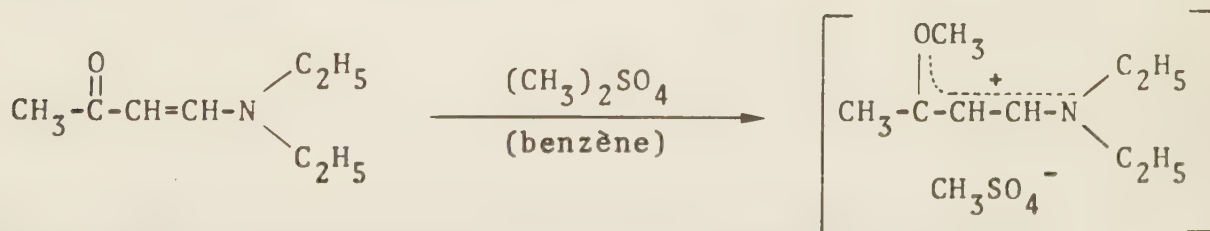
Le perchlorate d'(anilino-3 butène-2 ylidène) phénylammonium 26 est préparé selon une méthode inspirée de JULIA (32) : action de l'aniline, utilisée en large excès, sur la diéthylamino-4 butène-3 one-2 en présence d'acide perchlorique :



F°C = 183-186

Rdt% = 48

Le perchlorate de (diméthylamino-3 butène-2 ylidène) diméthylammonium 27 est obtenu selon BREDERECK (10) ; le premier stade de la réaction réside dans la formation du dérivé -OCH₃ de l'aminobuténone. La deuxième étape constituée par la substitution nucléophile du groupement diméthylamino au groupement méthoxy est accompagnée de la transamination du reste aminé diéthylamino.

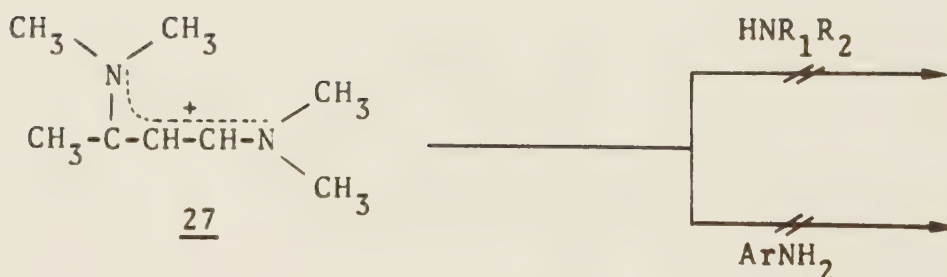
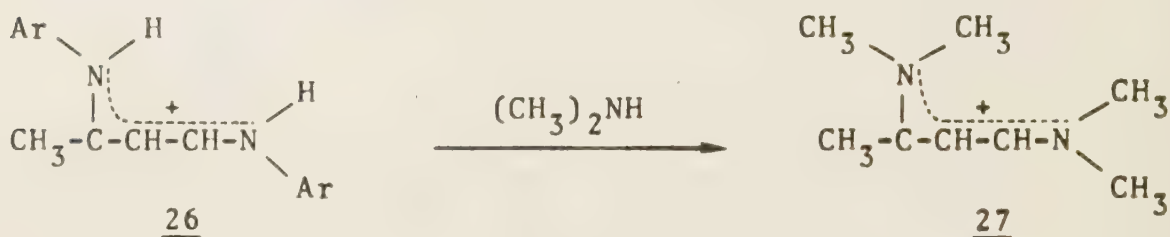


F°C = 158-159

Rdt% = 35

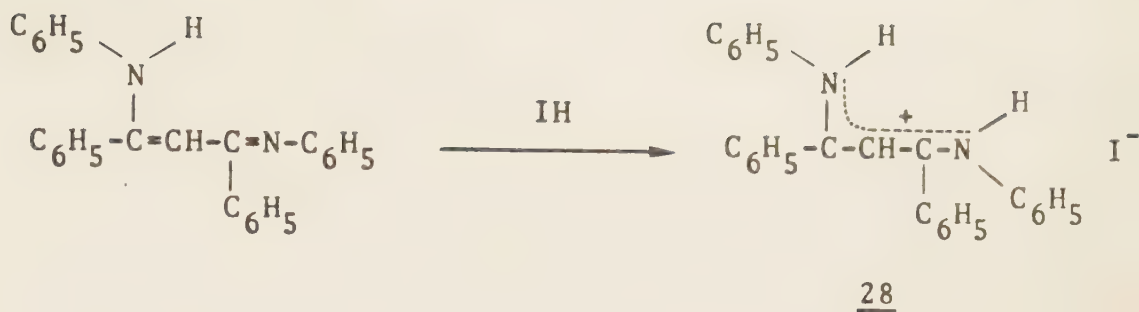
2.2. - Transamination des perchlorates d'(amino-3 butène-2 ylidène) ammonium

Le comportement des sels 26 et 27 vis-à-vis des amines utilisées en excès est à rapprocher de celui des sels sans substituant précédemment décrits.



3 - SYNTHESE ET TRANSAMINATION DU SEL D'(ANILINO-3 DIPHENYL-1,3 ALLYLIDENE) PHENYLAMMONIUM

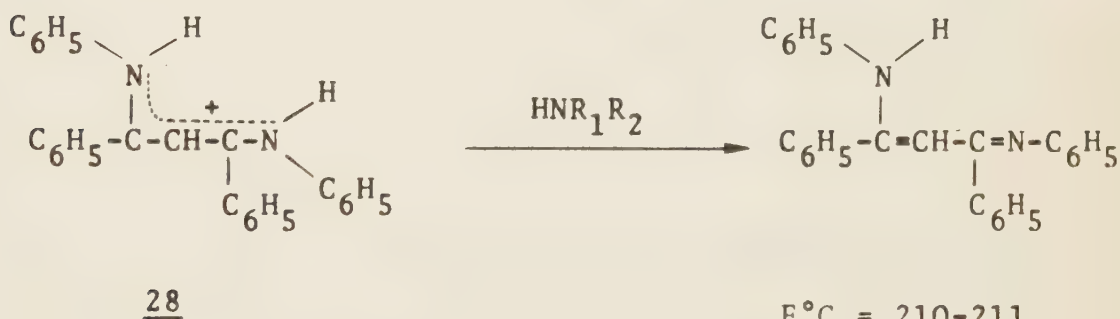
L'iodure d'(anilino-3 diphenyl-1,3 allylidène) phénylammonium 28 est obtenu en traitant l'imine correspondante (28) par une solution d'acide iodhydrique :



F°C = 253-255

Rdt% = 98

L'action des alkylamines sur l'iodure 28 donne uniquement lieu à une déprotonation fournissant l'anilino-3 diphenyl-1,3 N-phényl propénimine.



F°C = 210-211

Rdt% = 95

Le rendement de cette réaction est pratiquement quantitatif il exclut donc toute transamination.

PARTIE EXPERIMENTALE

PERCHLORATES D'(ARYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ARYLAMMONIUM 22

A 2 cm³ de diacétal de l'aldéhyde malonique, en solution dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 2 g d'arylamine puis 3 cm³ d'une solution d'acide perchlorique. On porte à ébullition pendant quelques minutes. Le perchlorate d'ammonium précipite par addition d'eau glacée. Les cristallisations sont effectuées dans l'éthanol. Cristaux jaune-orangé.

Le tableau LVI rassemble les sels d'arylammonium 22 obtenus.

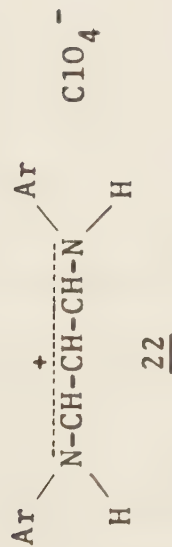
N-ARYL ARYLAMINO-3 PROPENIMINES 23

A 1 g de perchlorate 22, en suspension dans 15 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, une solution d'ammoniaque à 15 %. On porte à ébullition pendant quelques secondes. Après refroidissement, la solution est diluée par 200 cm³ d'eau et extraite par du benzène. La phase organique décantée est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium.

La solution benzénique concentrée est chromatographiée sur alumine. Par élution avec un mélange benzène-éther sulfurique, on recueille une fraction jaune. La purification des imines est achevée par cristallisation dans l'éthanol ou l'éthanol aqueux. Cristaux jaunes.

TABLEAU LVI

Perchlorates d'(arylamino-3 allylidène) arylammonium



Ar	F°C	Rdt %	Analyse
Phényle	212-215	55	C ₁₅ H ₁₅ ClN ₂ O ₄ : Calc. % : C 55,82 H 4,69 Tr. : 55,84 4,73
p-Tolyle	236-241	46	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₄ : Calc. % : C 58,20 H 5,46 Tr. : 58,00 5,60
p-Méthoxyphényle	235-240	22	C ₁₇ H ₁₉ ClN ₂ O ₆ : Calc. % : C 53,34 H 5,00 Tr. : 53,28 4,98

PERCHLORATES D'(ALKYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM 25

A 1 g de perchlorate d'(anilino-3 allylidène) phénylammonium 22a, en suspension dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 3 cm³ d'alkylamine. Après reflux d'1 h, on ajoute à la solution refroidie 100 cm³ d'éther sulfurique. Le perchlorate 25 précipite. Les cristallisations sont effectuées dans l'éthanol ou dans un mélange acétate d'éthyle-acétone. Cristaux blanc-jaunâtre.

Les composés 25 sont rassemblés dans le tableau LVII.

PERCHLORATES D'(ARYLAMINO-3 ALLYLIDENE) DIMETHYLAMMONIUM 24

A 1 g d'aminopropénimine 23, en suspension dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 3 cm³ de diméthylamine. On chauffe sous reflux pendant 1 h. A la solution refroidie on ajoute rapidement une solution d'acide perchlorique jusqu'à pH acide. Par addition d'eau glacée, le nouveau sel d'ammonium 24 précipite. Les cristallisations sont effectuées dans un mélange éthanol-éther sulfurique. Cristaux jaune clair.

Le tableau LVIII rassemble les perchlorates 24 préparés.

PERCHLORATE D'(ANILINO-3 BUTENE-2 YLIDENE) PHENYLAMMONIUM 26

A 1 g de diéthylamino-4 butène-3 one-2 en solution dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 2,5 cm³ d'aniline puis 4 cm³ d'une solution d'acide perchlorique. On chauffe sous reflux pendant 5 h. A la solution refroidie, on ajoute de l'eau glacée : le perchlorate 26 précipite. Il est purifié par cristallisation dans un mélange acétate d'éthyle-acétone. Cristaux jaunes ; F°C = 183-186 ; Rdt % = 48.

PERCHLORATE DE (DIMETHYLAMINO-3 BUTENE-2 YLIDENE) DIMETHYLAMMONIUM 27

A 0,05 mole de diéthylamino-4 butène-3 one-2, en solution benzénique, on ajoute, sous agitation, 0,05 mole de sulfate de méthyle. Après 2 h d'agitation, on laisse reposer pendant plusieurs heures. Le méthylsulfate apparaît sous la forme d'une huile brune. On élimine le

TABLEAU LVII

Perchlorates d'((alkylamino-3 allylidène) alkylammonium

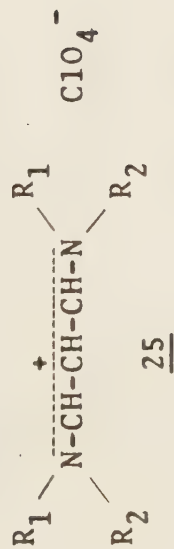
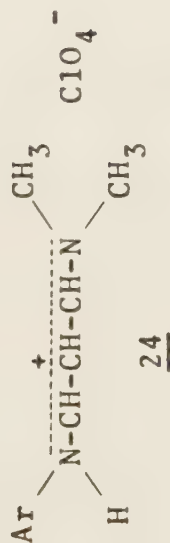


TABLEAU LVIII

Perchlorates d' (arylamino-3 allylidène) diméthylammonium

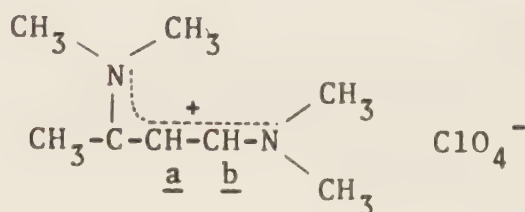


Ar	F°C	Rdt %	Analyse
Phényle	155	75	C ₁₁ H ₁₅ ClN ₂ O ₄ : Calc. % : C 48,09 H 5,50 Tr. : 48,20 5,65
p-Tolyle	164-166	36	C ₁₂ H ₁₇ ClN ₂ O ₄ : Calc. % : C 49,91 H 5,93 Tr. : 49,89 5,92

benzène surnageant et on lave plusieurs fois à l'éther sulfurique.

L'huile est reprise par de l'éthanol. On ajoute, sous agitation, 10 cm³ de diméthylamine puis on chauffe sous reflux pendant 2 h. La solution est concentrée par distillation sous pression réduite et le résidu est traité par une solution aqueuse de perchlorate de sodium (10 cm³ d'eau, 7 g de NaClO₄). Le perchlorate 27 cristallise lentement. La purification est achevée par cristallisation dans l'éthanol. Cristaux blancs; F°C = 158-159; Rdt % = 35.

Spectre de RMN : solvant DMSO



2,30	(s)	CH ₃
3,07	(s)	3 H de N(CH ₃) ₂
3,22	(s)	3 H de N(CH ₃) ₂
3,30	(s)	6 H de N(CH ₃) ₂
5,19	(d)	H _a J = 12,2 Hz
8,03	(d)	H _b

TRANSAMINATION PAR LA DIMETHYLAMINE DU PERCHLORATE D'(ANILINO-3 BUTENE-2 YLIDENE) PHENYLAMMONIUM 26

A 1 g de perchlorate 26, en solution dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 4 cm³ de diméthylamine. On chauffe sous reflux pendant 1 h. Après refroidissement, le nouveau sel d'ammonium 27 est précipité par addition d'éther sulfurique. Rdt % = 65.

IODURE D'(ANILINO-3 DIPHENYL-1,3 ALLYLIDENE) PHENYLAMMONIUM 28

A 0,5 g d'anilino-3 diphényl-1,3 N-phényl propénimine (28), en suspension dans 15 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, une solution d'acide iodhydrique (d = 1,70). L'iodure 28 formé est purifié par cristallisation dans un mélange éthanol-acétonitrile. Cristaux jaunes ; F°C = 253-255 ; Rdt % = 98.

Analyse : C₂₇H₂₃IN₂ : Calc. % : C 64,54 H 4,62
Tr. : 64,27 4,72

ACTION DE LA DIMETHYLAMINE SUR L'IODURE 28

A 0,5 g de l'iodure 28, en suspension dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 3 cm³ de diméthylamine. On chauffe sous reflux pendant 1 h. Par refroidissement l'anilino-3 diphényl-1,3 N-phényl propénimine cristallise . Elle est purifiée par cristallisation dans un mélange éthanol-benzène. Cristaux jaunes ; F°C = 210-211 ; Rdt % = 95.

CHAPITRE V

PROPRIETES DES SELS D'(AMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM ET DES IMINES CORRESPONDANTES

=====

Après avoir étudié le comportement des vinylogues de sels d'amidinium vis-à-vis des amines (transamination), il nous a paru intéressant d'étendre ce type de réaction à d'autres réactifs nucléophiles tels l'hydrazine, la phénylhydrazine et l'hydroxylamine. Dans le même ordre d'idée nous avons examiné les propriétés de ces sels vis-à-vis des agents d'hydrolyse.

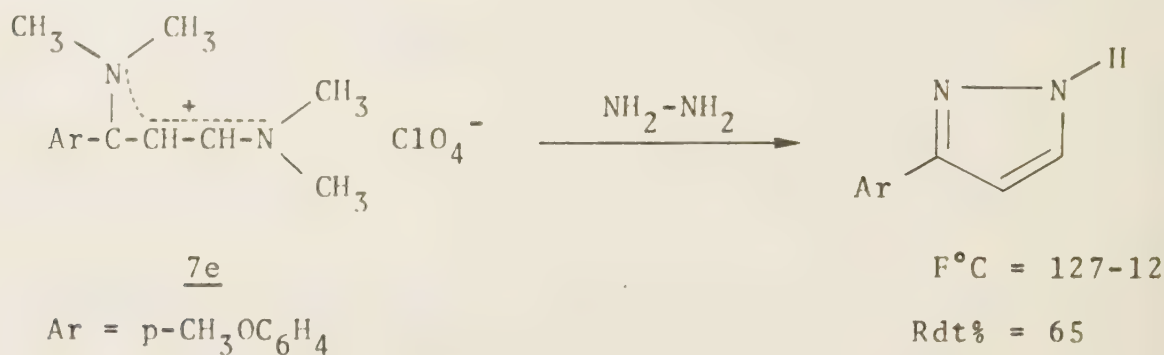
Ensuite nous avons montré qu'il était possible d'obtenir des sels d'amidinium nitrés ou halogénés en position 2 : ces composés proviennent de simples réactions de substitution ou de synthèses indirectes.

Enfin, dans la dernière partie, nous étudierons la méthylation et l'acétylation de diverses aminopropénimines.

1 - ACTION DE L'HYDRAZINE, DE LA PHENYLHYDRAZINE ET DE L'HYDROXYLAMINE SUR LE PERCHLORATE D'(ARYL-3 DIMETHYLAMINO-3 ALLYLIDENE) DIMETHYLAM- MONIUM.

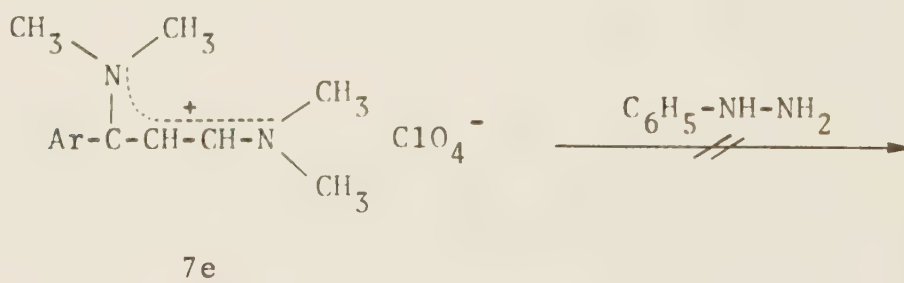
L'hydrazine réagit sur le perchlorate d'(aryl-3 diméthylamino-3

allyldidène) diméthylammonium 7e conduisant à l'aryl-3 pyrazole :

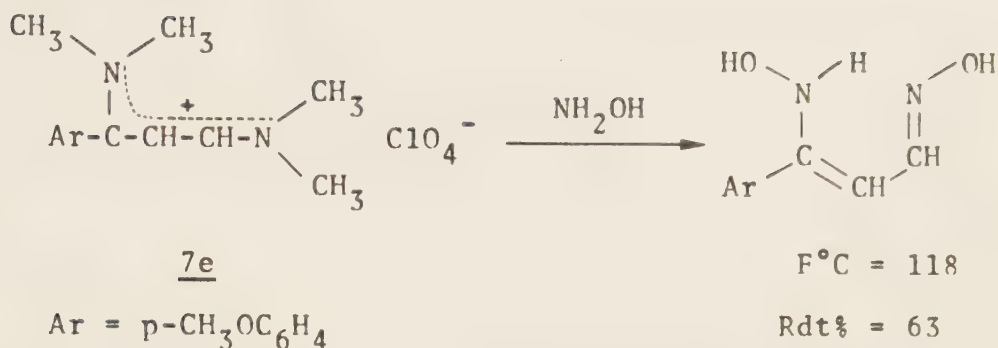


Ce composé a été identifié par comparaison de son spectre IR avec celui d'un échantillon authentique préparé par ailleurs au laboratoire (33).

Dans des conditions analogues la phénylhydrazine est sans action sur le perchlorate 7e. Nous récupérons uniquement le produit de départ à 45 % :



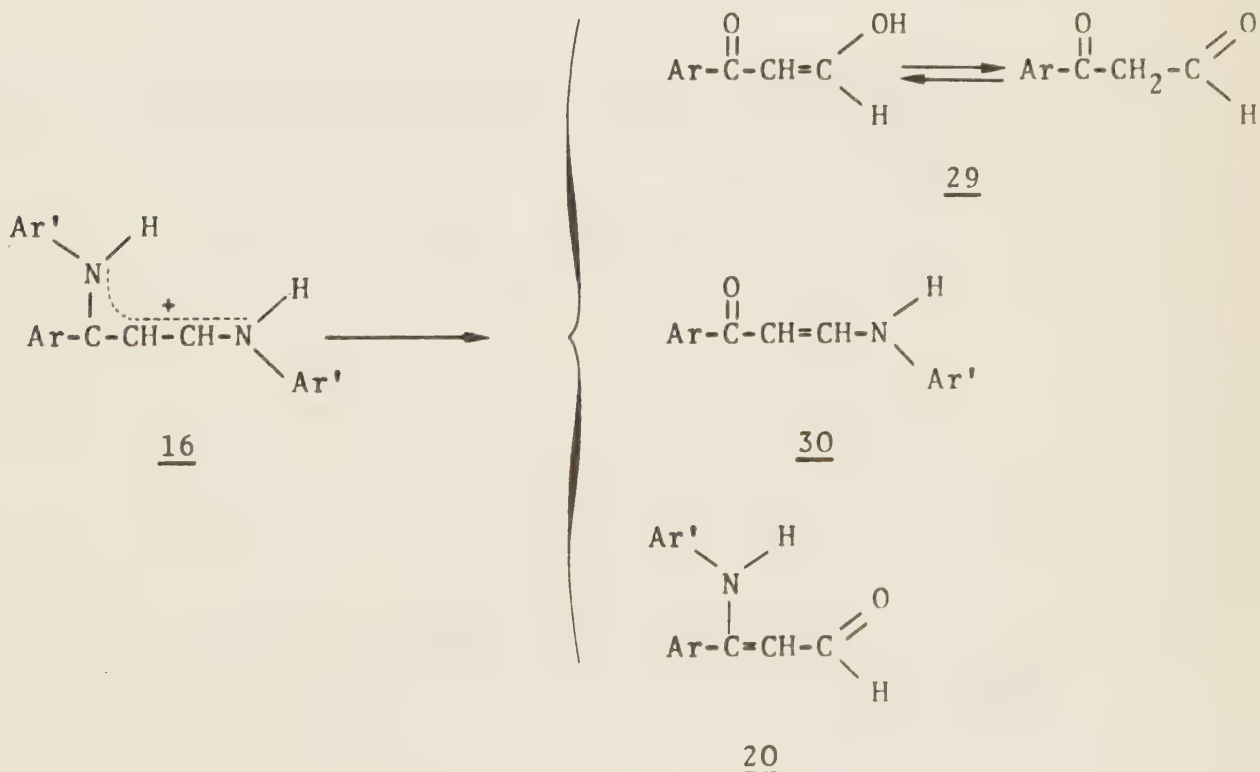
L'hydroxylamine opposée au même perchlorate 7e fournit un composé qui a été identifié comme étant la dioxime de l'aryl-3 oxo-3 propanal (20) :



2 - HYDROLYSE DES SELS D'(AMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM

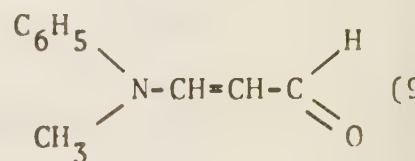
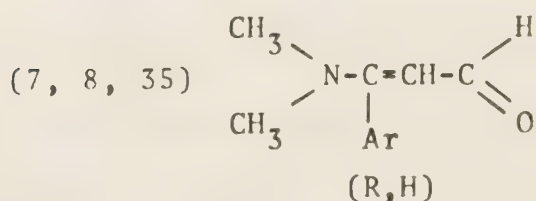
2.1. - Hydrolyse des sels d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) arylammonium

A priori, il était difficile de prévoir la nature du ou des produits d'hydrolyse de ces sels. En effet, nous pouvions envisager la formation de trois composés :



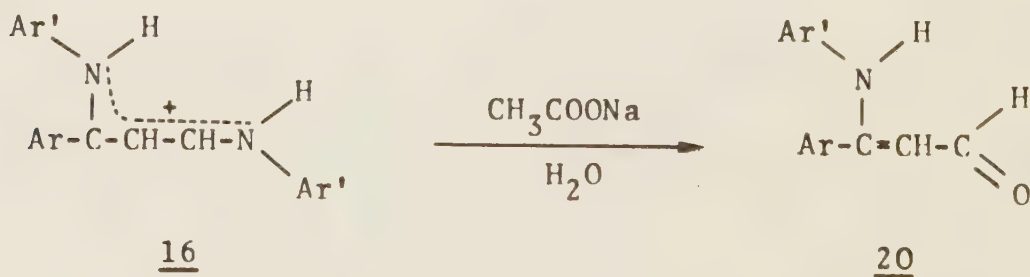
Nous n'avons pas particulièrement recherché l'aldéhyde β -cétonique 29 : on sait que ces composés sont très réactifs et assez instables (34) donc difficiles à mettre en évidence dans un milieu complexe. Nous nous sommes davantage axé sur l'obtention des composés 30 et 20. Les aminopropénones sont bien connues ; par contre il ne semble pas que des arylaminopropénals de ce type aient été décrits.

Nous n'avons trouvé dans la littérature que des références bibliographiques concernant des aminopropénals de types suivants :



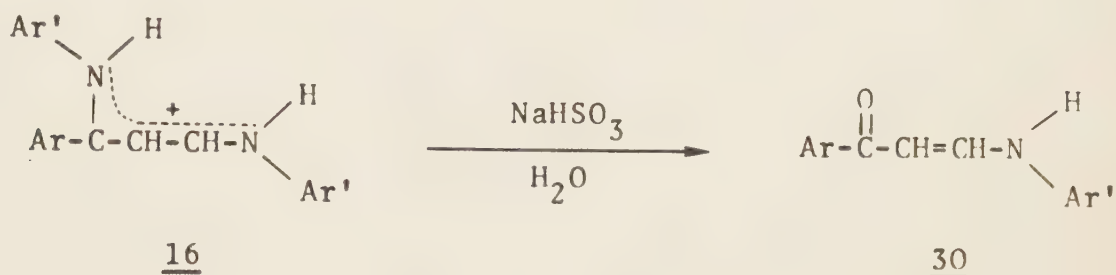
Les essais d'hydrolyse effectués en milieu très acide ou très basique n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Nous avons donc été amené à opérer dans des milieux où le pH est intermédiaire.

- Quand la réaction est effectuée en solution hydroéthanolique en présence d'acétate de sodium, nous isolons le composé 20 avec de faibles rendements :



Ce composé a été identifié comme étant un aryl-3 arylamino-3 propénal.

- La deuxième méthode d'hydrolyse est à rapprocher de celle signalée pour la préparation des aryl-3 méthylthio-3 propénals. En opérant en présence de bisulfite de sodium, nous n'avons pas obtenu l'aminopropénal 20 mais l'aminopropénone 30. Les rendements de cette réaction ont toujours été très faibles :



Le composé 30 a été identifié par comparaison de son spectre IR avec celui d'un échantillon authentique.

Les températures de fusion et les rendements relatifs aux composés 20 et 30 sont rassemblés dans les tableaux LIX et LX.

2.2. - Hydrolyse des sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) arylammonium et d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) alkylammonium

L'hydrolyse des sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) arylammonium 13 a été décrite au chapitre II. Nous nous contenterons donc ici de rappeler la réaction :

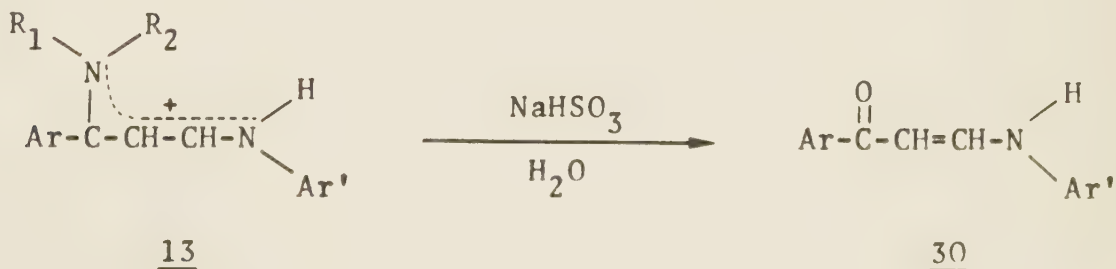
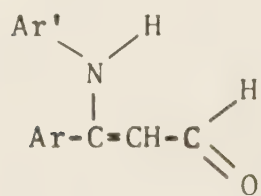


TABLEAU LIX

Aryl-3 arylamino-3 propénals

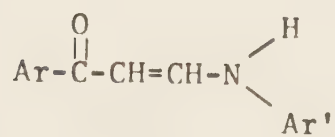


20

Ar	Ar'	F° C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	133-135	15
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	125-130	15
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	142-144	4

TABLEAU LX

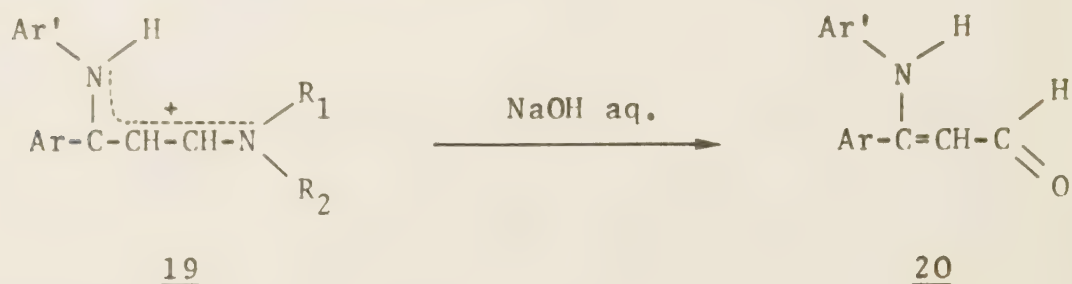
Aryl-1 arylamino-3 propène-2 ones-1



30

Ar	Ar'	F°C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	142-152	4
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	153-154	6

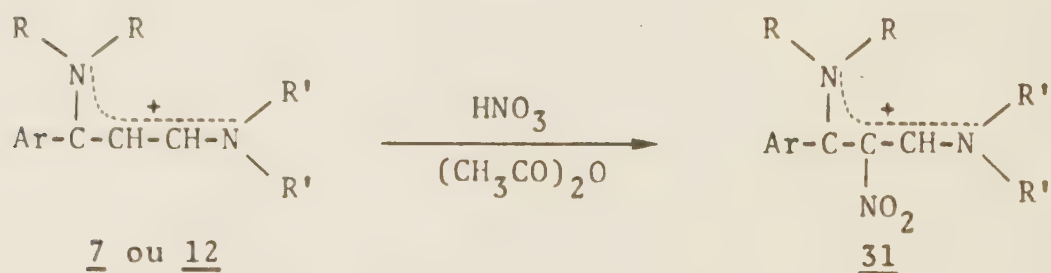
De la même manière, les résultats concernant l'hydrolyse des sels d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) alkylammonium 19 ont déjà été mentionnés dans le chapitre III :



3 - SYNTHESE DES SELS D'(AMINO-3 ARYL-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM NITRES OU HALOGENES SUR LE CARBONE 2

3.1. - Sels d'(alkylamino-3 aryl-3 nitro-2 allylidène) alkylammonium

Dans l'anhydride acétique, l'acide nitrique (36) substitue les vinylogues de sels d'amidinium 7 et 12 sur le carbone 2 conduisant aux sels d'(alkylamino-3 aryl-3 nitro-2 allylidène) alkylammonium 31 :

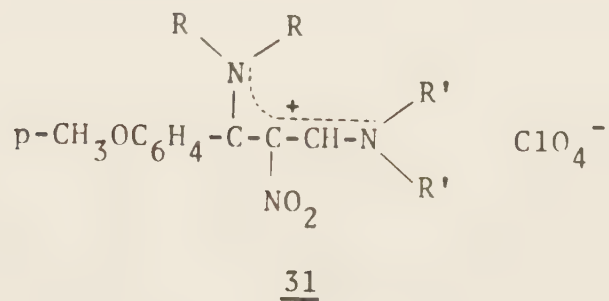


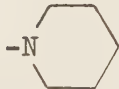
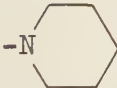
Les points de fusion et les rendements relatifs aux composés 31 sont rassemblés dans le tableau LXI.

Les renseignements de RMN figurent au tableau LXII.

TABLEAU LXI

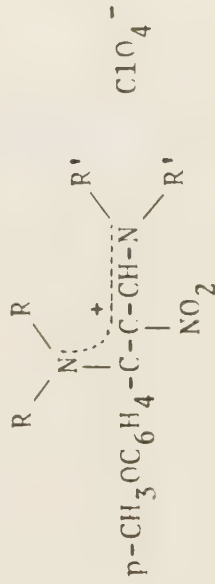
Perchlorates d' (alkylamino-3 aryl-3 nitro-2 allylidène)
alkylammonium.



-NRR	-NR'R'	F°C	Rdt %
-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	178-180	43
-N(CH ₃) ₂		189-191	41
	-N(CH ₃) ₂	189-191	47

TABEAU LXII

Spectres de RMN des perchlorates d' (alkylamino-3 aryl-3 nitro-2 allylidène) alkylammonium : (solvant DMSO)



31

Composés	INTERPRETATION				
	-NRR	-NR'R'	H		-NRR
			CH ₃	CH ₃ OC ₆ H ₄	
<u>31a</u>	-N(CH ₃) ₂	-N(CH ₃) ₂	3,92 (s)	7,17 et 7,85 (2d) ΣJ = 9 Hz	CH ₃ 2,67 et 3,37 (2s)
<u>31b</u>	-N(CH ₃) ₂		3,93 (s)	7,19 et 7,80 (2d) ΣJ = 9 Hz	CH ₃ 2,67 et 3,34 (2s)
<u>31c</u>		-N(CH ₃) ₂	3,95 (s)	7,21 et 7,86 (2d) ΣJ = 9 Hz	CH ₂ 2,99 et 3,62 a de N (2s.e) CH ₂ 0,93 à 1,79 β, γ de N (m)

-NR'R' CH₃ 3,50 et 3,67
(2s)

CH₂ 3,92
a de N (s.e)
CH₂ 1,93
β, γ de N(s.e)

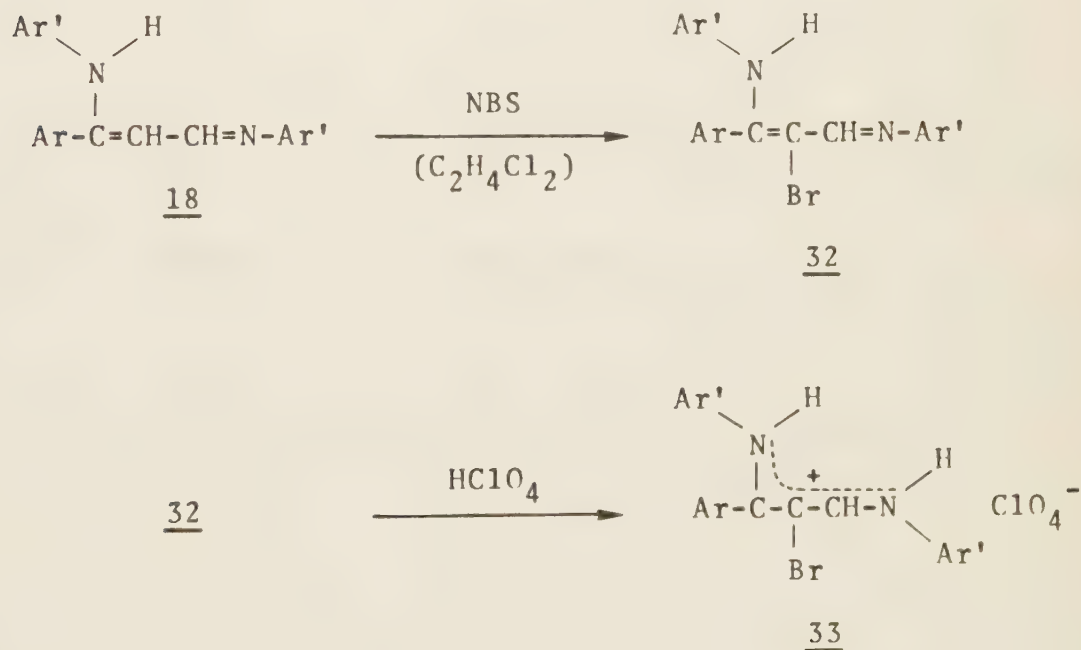
CH₃ 3,51 et 3,68
(2s)

3.2. - Sels d'(aryl-3 arylamino-3 halogéno-2 allylidène) ammonium.

Aryl-3 arylamino-3 bromo-2 propénals

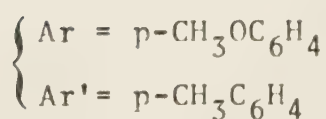
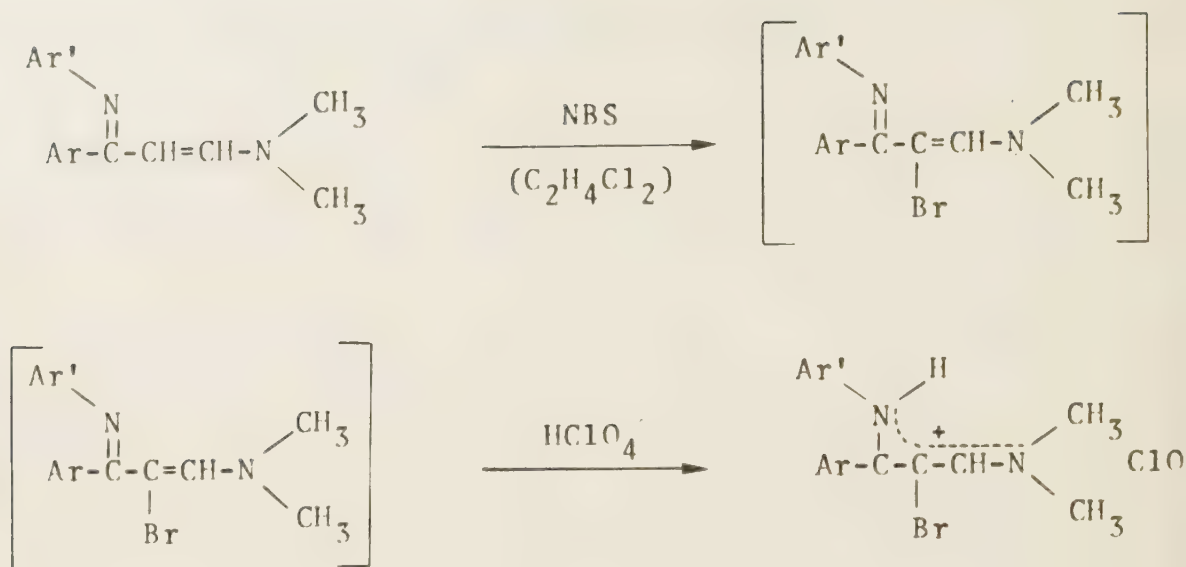
L'halogénéation directe des vinylogues de sels d'amidinium selon la référence (36) étant nulle ou faible, nous avons eu recours soit à l'halogénéation des imines correspondantes, soit à des synthèses indirectes.

Les N-aryl aryl-3 arylamino-3 propénimines 18, opposées à la N-bromosuccinimide dans le dichloro-1,2 éthane, fournissent les N-aryl aryl-3 arylamino-3 bromo-2 propénimines 32. Un traitement par l'acide perchlorique conduit aux perchlorates correspondants 33. Les rendements en composés 32 et 33 sont de l'ordre de 20 à 30 % :



Les points de fusion relatifs aux composés 32 et 33 sont rassemblés dans le tableau LXIII. Les spectres de RMN figurent respectivement aux tableaux LXIV et LXV.

La p-méthoxyphényl-1 diméthylamino-3 N-p-tolyl propénimine bromée dans les mêmes conditions, avec un faible rendement, conduit après traitement par l'acide perchlorique au nouveau sel d'ammonium dissymétrique :

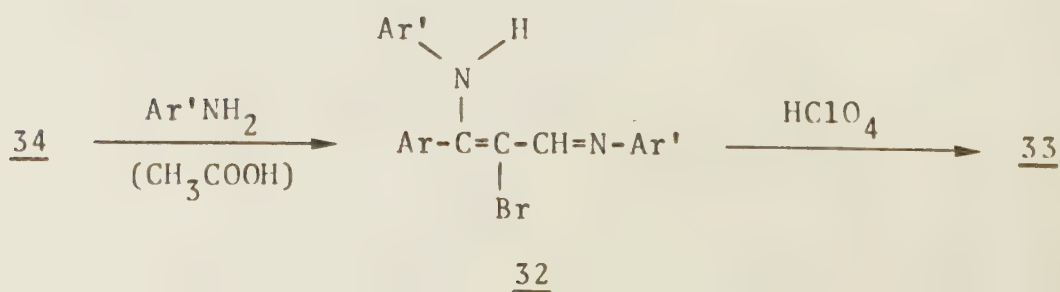
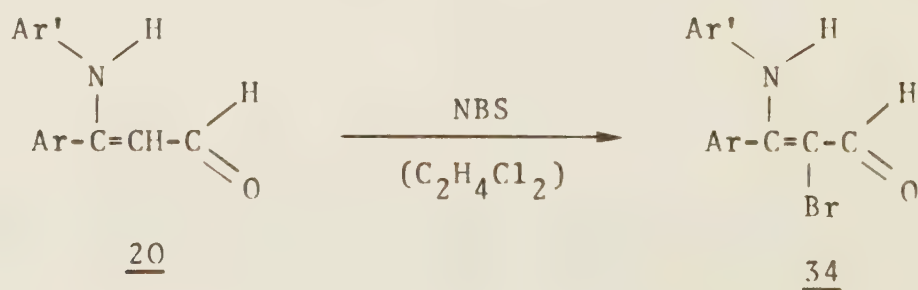


F°C = 238-240

Rdt% = 9

Les composés 32 et 33 ont également été obtenus par deux voies indirectes qui confirment leur structure.

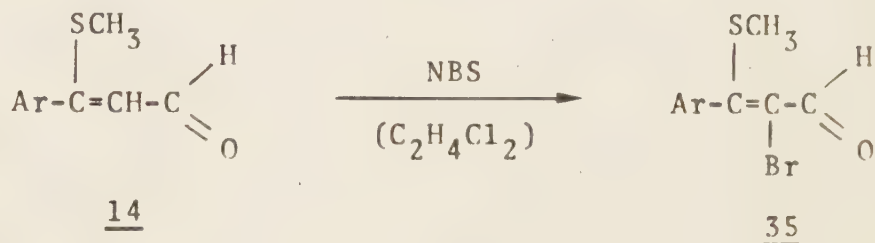
La première réside en l'action des arylamines primaires, en présence d'acide acétique, sur les aryl-3 arylamino-3 bromo-2 propénals 34 :



Les points de fusion et les rendements relatifs aux composés 34 sont rassemblés dans le tableau LXVII.

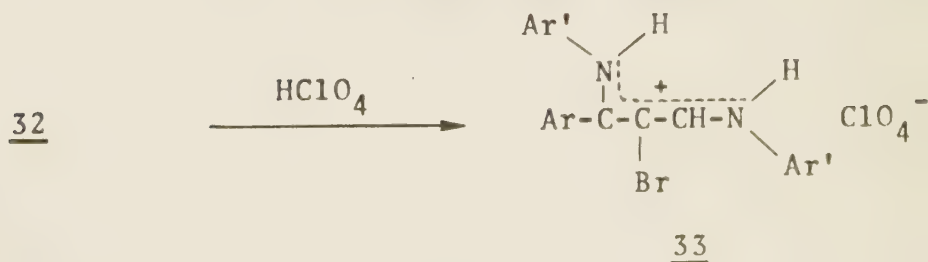
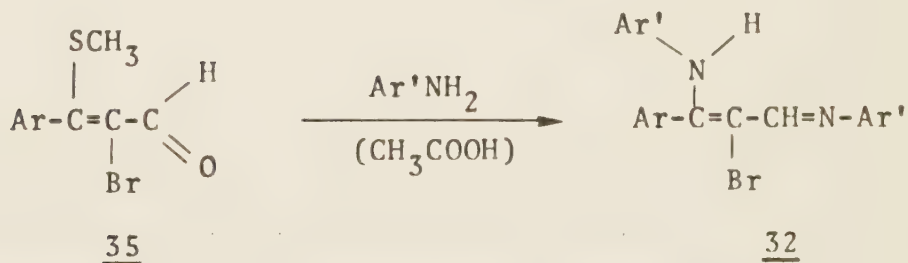
Les renseignements de RMN figurent au tableau LXVIII.

Le produit de départ de la deuxième méthode utilisée est également un aldéhyde : l'aryl-3 méthylthio-3 propénal 14. Ce dernier est facilement bromé en position 2 :

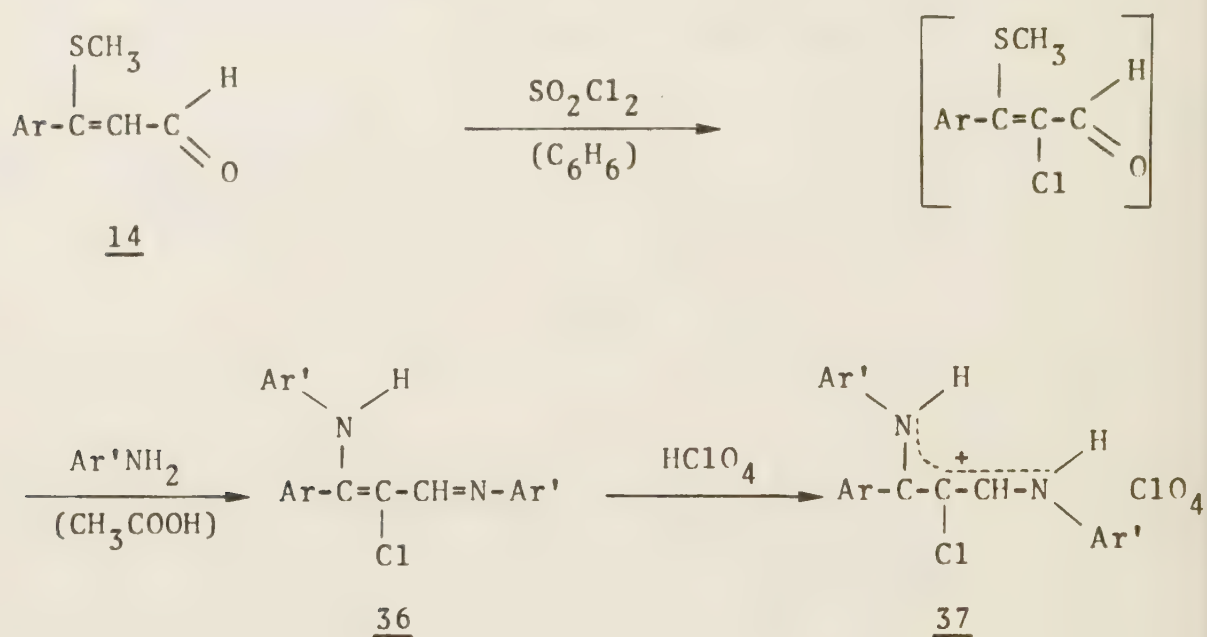


Rdt% = 100

Le nouveau propénal 35 réagit sur les arylamines primaires, en présence d'acide acétique, et conduit aux aminopropénimines 32 puis aux sels 33 :



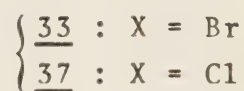
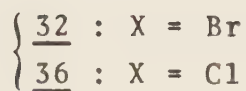
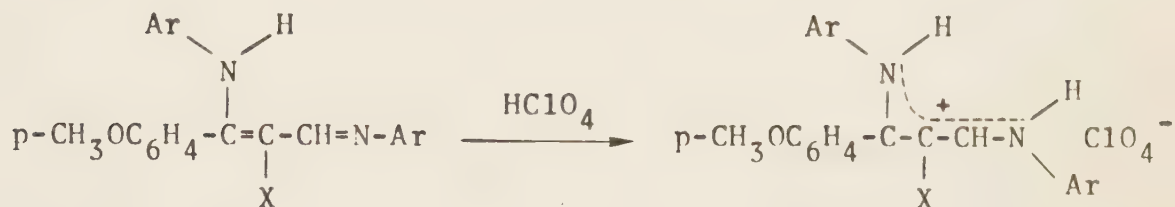
Les homologues chlorés 36 et 37 des composés 32 et 33 ont été obtenus par action du chlorure de sulfuryle, en solution benzénique, sur l'aryl-3 méthylthio-3 propénal 14. L'aldéhyde chloré instable n'a pas été isolé ; par réaction avec les arylamines, il fournit l'aminopropénimine 36 salifiée en 37 :



Les points de fusion relatifs aux composés 36 et 37 sont rassemblés dans le tableau LXIII. Les spectres de RMN figurent respectivement aux tableaux LXIV et LXVI

TABLEAU LXIII

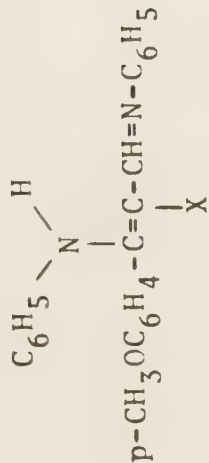
N-aryl aryl-3 arylamino-3 halogéno-2 propénimines et leurs perchlorates



Ar	X	F(°C) base	F(°C) sel
C ₆ H ₅	Br	141-143	207-209
C ₆ H ₅	Cl	148-150	214-216
p-CH ₃ C ₆ H ₄	Br		193-196
p-CH ₃ C ₆ H ₄	Cl		201-204

TABLEAU LXIV

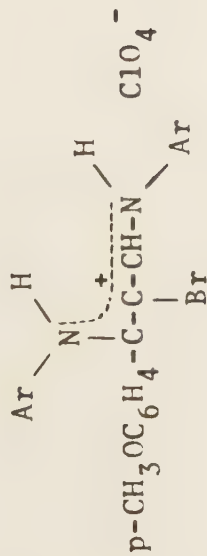
Spectres de RMN des anilino-3 halogéno-2 p-méthoxyphényl-3 N-phényl propénimines :
(solvant : CDCl_3)



Composés	X	INTERPRETATION			
		p-CH ₃ OC ₆ H ₄		C ₆ H ₅	H
		CH ₃	C ₆ H ₄		
<u>32a</u>	Br	3,71 (s)	6,62 et 7,18 (2d) ΣJ = 9Hz	6,83 (s.e)	7,41 (s) ne se distingue pas du bruit de fond
<u>36a</u>	Cl	3,75 (s)	6,65 et 7,17 (2d) ΣJ = 9Hz	6,90 (s.e)	7,48 (s) ne se distingue pas du bruit de fond

TABLEAU LXV

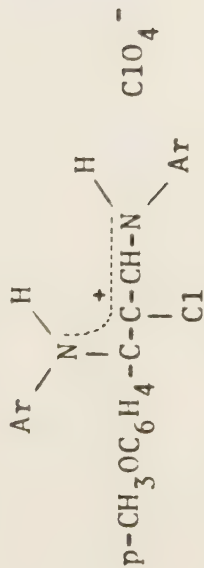
Spectres de RMN des perchlorates d' (aryl-3 arylamino-3 bromo-2 allylidène) arylammonium.



33

Composés (solvant)	Ar	INTERPRETATION				
		p-CH ₃ OC ₆ H ₄		Ar		H
		CH ₃	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	CH ₃	
<u>33a</u> (DMSO)	C ₆ H ₅	3,79 (s)	6,98 et 7,50 (2d) ΣJ = 8,7 Hz	7,27 (m)		8,02 (s)
<u>33a</u> (CF ₃ COOD)	C ₆ H ₅	3,93 (s)	6,92 à 7,56 (m)			8,07 (s)
<u>33b</u> (CF ₃ COOD)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	3,94 (s)	6,90 à 7,55 (m)		2,33 et 2,36 (2s)	8,03 (s)
						10,36 (s.e)

Spectres de RMN des perchlorates d' (aryl-3 arylamino-3 chloro-2 allylidène)
arylammonium : (solvant CF₃COOD)

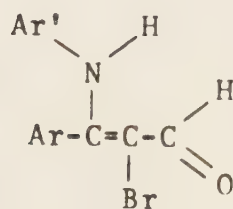


37

Composés	Ar	INTERPRETATION				
		p-CH ₃ OC ₆ H ₄		Ar		-NH
		CH ₃	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	CH ₃	
<u>37a</u>	C ₆ H ₅	3,94 (s)	6,92 à 7,51 (m)		8,11 (s)	
<u>37b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	3,94 (s)	6,88 et 7,42 (2d) ΣJ = 9 Hz		7,10 (m)	8,03 (s)

TABLEAU LXVII

Aryl-3 arylamino-3 bromo-2 propénals

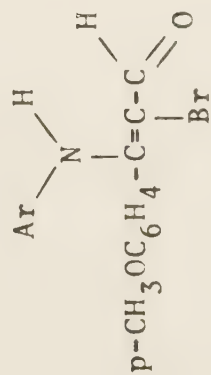


34

Ar	Ar'	F°C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	136	75
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	171-173	44

TABLEAU LXVIII

Spectres de RMN des aryl-3 arylamino-3 bromo-2 propénals

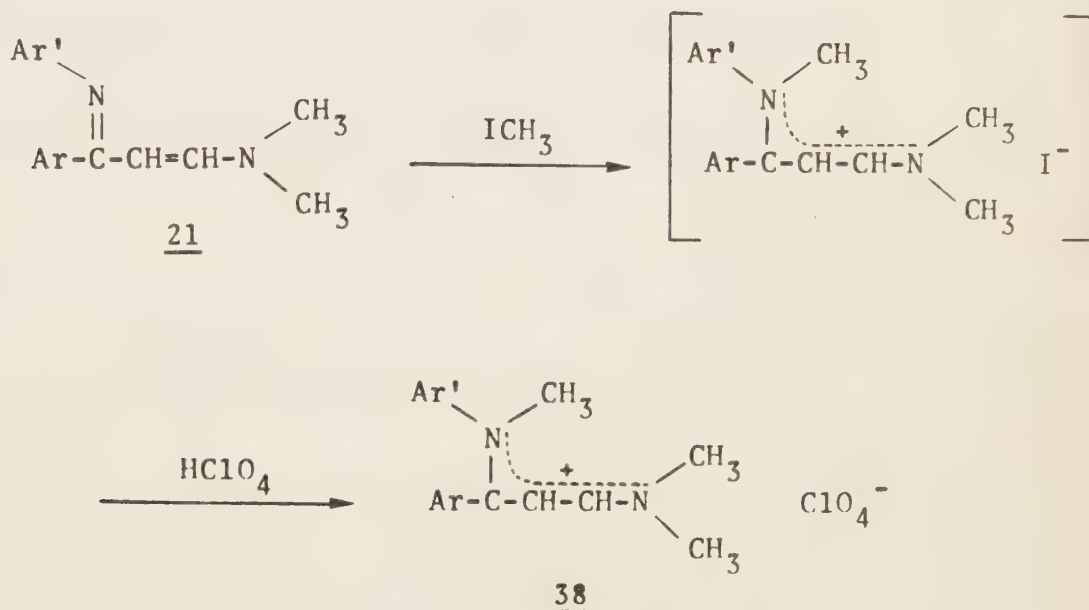


34

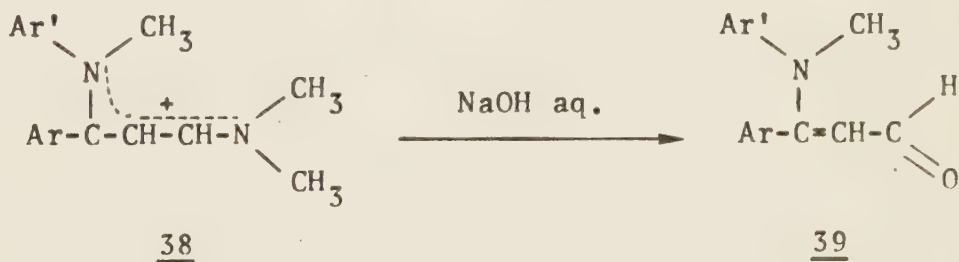
Composés (solvant)	Ar	INTERPRETATION				
		p-CH ₃ OC ₆ H ₄		Ar		H
		CH ₃	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	CH ₃	
^{34a} (CDCl ₃)	C ₆ H ₅	3,77 (s)	6,78 et 7,21 (2d) ΣJ = 8,6 Hz	7,00 (s.e)		8,91 (s)
^{34b} (DMSO)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	3,77 (s)	6,90 et 7,32 (2d) ΣJ = 9 Hz	6,88 (m)	2,18 (s)	8,74 (s)
						7,58 (s.e)
						9,07 (s.e)

4 - METHYLATION DES N-ARYL ARYL-1 DIMETHYLAMINO-3 PROPENIMINES

L'action de l'iodure de méthyle, sans solvant, sur les N-aryl aryl-1 diméthylamino-3 propénimines 21 se traduit par l'addition d'une mole de réactif. Les sels obtenus sont convertis en perchlorates 38 plus facilement cristallisables.



La structure des sels 38 est déduite de la nature de leurs produits d'hydrolyse : les aryl-3 N-méthylarylamino-3 propénals 39. La méthylation s'effectue bien sur l'azote du groupement imine.



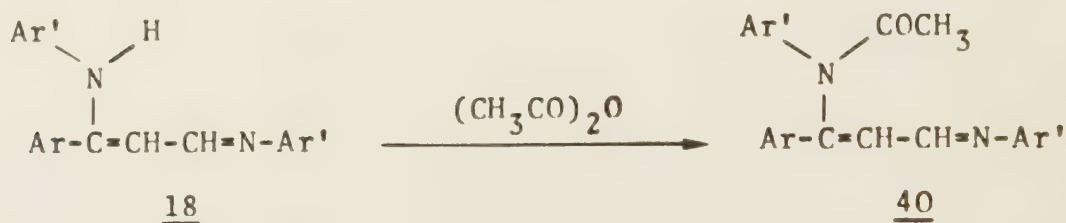
Etant données les difficultés de cristallisation, nous n'avons cristallisé qu'un seul sel 38 (Ar = p-CH₃OC₆H₄, Ar' = C₆H₅) ; F°C = 127-129 ; Rdt % = 100.

Les points de fusion et les rendements relatifs aux composés 39 sont rassemblés dans le tableau LXIX.

Les renseignements de RMN figurent au tableau LXX.

5 - ACETYLATION DES N-ARYL ARYL-3 ARYLAMINO-3 PROPENIMINES

L'action de l'anhydride acétique, sans solvant, sur les N-aryl aryl-3 arylamino-3 propénimines 18 fournit les composés 40 :



La structure des (N-acétylarylamino)-3 N-aryl aryl-3 propénimines 40 résulte de la synthèse indirecte suivante :

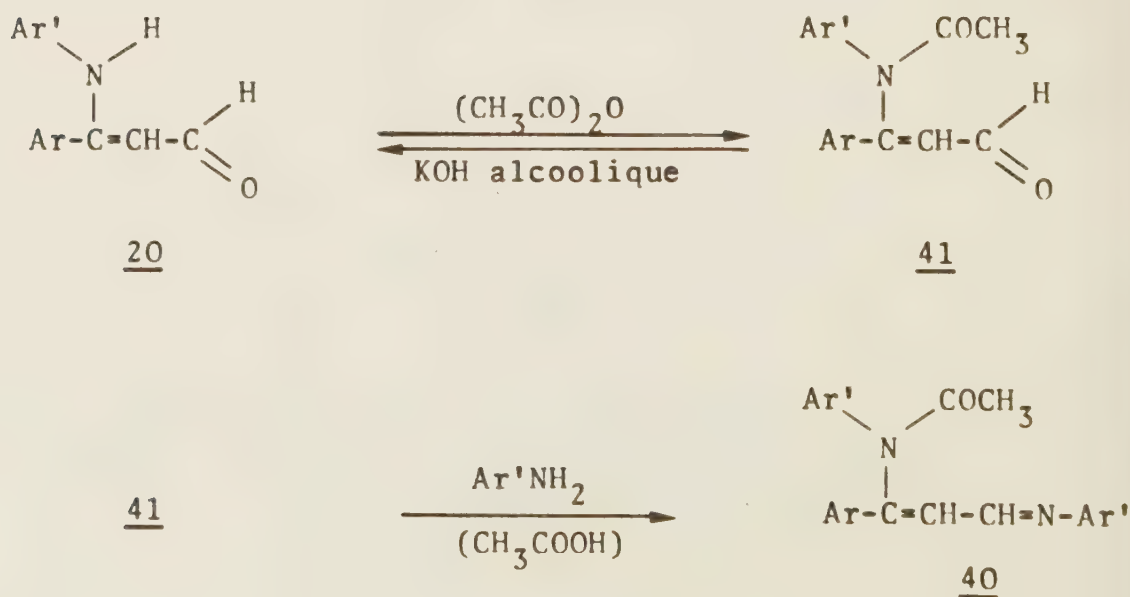
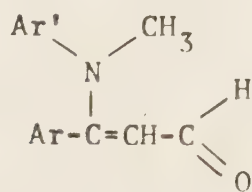


TABLEAU LXIX

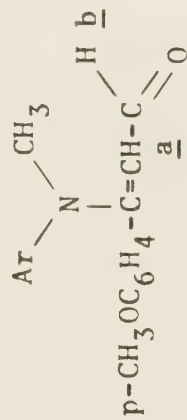
Aryl-3 N-méthylarylamino-3 propénals



39

Ar	Ar'	F°C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	79-82	87
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	92-95	20
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	108-110	63

Spectres de RMN des aryl-3 N-méthylarylamino-3 propénals



39

Composés (solvant)	Ar	INTERPRETATION					
		p-CH ₃ OC ₆ H ₄		Ar		CH ₃	H _a
		CH ₃	C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	CH ₃		
^{39a} (CDCl ₃)	C ₆ H ₅	3,72 (s)	6,70 et 7,12 (2d) ΣJ = 8,7 Hz	7,07 (s)		3,27 (s)	5,43 (d) J = 8,3 Hz 8,85 (d)
^{39a} (DMSO)	C ₆ H ₅	3,68 (s)	6,80 et 7,22 (2d) ΣJ = 8,7 Hz	7,13 (s)		3,25 (s)	5,33 (d) J = 8,3 Hz 8,82 (d)
^{39b} (CDCl ₃)	p-CH ₃ C ₆ H ₄	3,73 (s)	6,72 et 7,13 (2d) ΣJ = 8,7 Hz	6,92 (s)	2,23 (s)	3,23 (s)	5,40 (d) J = 8,3 Hz 8,87 (d)
^{39c} (CDCl ₃)	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	3,70 ou 3,73 (s)	6,62 à 7,23 (m)		3,70 ou 3,73 (s)	3,21 (s)	5,38 (d) J = 8,3 Hz 8,83 (d)

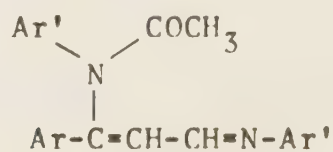
L'anhydride acétique réagit sur les aryl-3 arylamino-3 propénals 20 conduisant aux aldéhydes N-acétylés 41. Les composés 41 traités par l'arylamine correspondante, en présence d'acide acétique, fournissent les mêmes imines 40, acétylées sans ambiguïté sur l'azote proche du substituant aromatique Ar.

Les points de fusion et les rendements relatifs aux composés 40 et 41 sont rassemblés dans les tableaux LXXI et LXXIII.

Les renseignements de RMN figurent aux tableaux LXXII et LXXIV.

TABLEAU LXXI

(N-acétylarylamino)-3 N-aryl aryl-3 propénimines

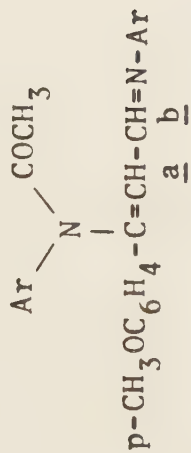


40

Ar	Ar'	F°C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	148-150	81
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	167-170	74
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ OC ₆ H ₄	160-165	43

TABLEAU LXXII

Spectres de RMN des (N-acétylarylamino)-3 N-aryl aryl-3 propénimines :
(solvant CDCl_3)



40

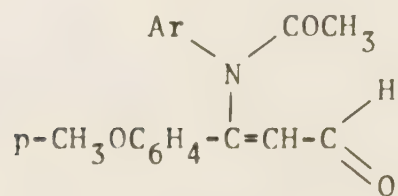
Composés	Ar	INTERPRETATION				
		CH_3O	CH_3 (Ar)	CH_3	H_a^*	H_b
<u>40a</u>	C_6H_5	3,82 (s)		1,83 (s)	5,03 (d) $J = 14,8 \text{ Hz}$	7,93 (d)
<u>40b</u>	p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	3,80 (s)	2,25 et 2,30 (2s)	1,85 (s)	5,03 (d) $J = 14,8 \text{ Hz}$	7,86 (d)
<u>40c</u>	p- $\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	3,72,	3,74 et 3,80 (3s)	1,86 (s)	5,10 (d) $J = 14,6 \text{ Hz}$	7,87 (d)

* J forme mineure = 14,4 Hz

δH_a moyen = 5,5

TABLEAU LXXIII

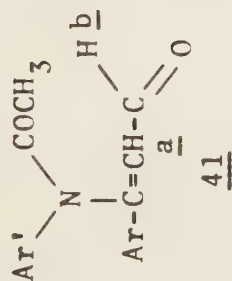
(N-acétylarylamino)-3 aryl-3 propénals



41

Ar	Ar'	F°C	Rdt %
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	C ₆ H ₅	168-170	72
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	109-111	63

Spectres de RMN des (N-acétylarylamino)-3 aryl-3 propénals : (solvant CDCl₃)



Composés	Ar	INTERPRETATION							
		p-CH ₃ OC ₆ H ₄		CH ₃	Ar		CH ₃	H _a	H _b
		CH ₃	C ₆ H ₄		C ₆ H ₄	CH ₃			
<u>41a</u>	C ₆ H ₅	3,81 (s)	6,91 et 7,57 (2d) ΣJ = 8,9 Hz		7,32 (s)	2,23 (s)	6,52 (d) J = 7,4Hz	9,95 (d)	
<u>41b</u>	p-CH ₃ C ₆ H ₄	3,77 (s)	6,83 et 7,48 (2d) ΣJ = 8,9 Hz	7,10 (s)	2,25 ou 2,20 (s)	2,25 ou 2,20 (s)	6,42 (d) J = 7,4Hz	9,85 (d)	

PARTIE EXPERIMENTALE

ACTION DE L'HYDRAZINE SUR LE PERCHLORATE DE (p-METHOXYPHENYL-3 DIMETHYL-AMINO-3 ALLYLIDENE) DIMETHYLAMMONIUM 7e

A 1 g de perchlorate 7e on ajoute 5 cm³ d'hydrazine. On chauffe sous reflux, en agitant, pendant 10 minutes. Après refroidissement, le p-méthoxyphényl-3 pyrazole est précipité par addition d'eau glacée. Les cristallisations sont effectuées dans l'éthanol aqueux. Cristaux blancs ; F°C = 127-128; Rdt % = 65.

ACTION DU CHLORHYDRATE D'HYDROXYLAMINE SUR LE PERCHLORATE DE (p-METHOXY-PHENYL-3 DIMETHYLAMINO-3 ALLYLIDENE) DIMETHYLAMMONIUM 7e

A 0,005 mole de perchlorate 7e, en suspension dans 10 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 0,015 mole de chlorhydrate d'hydroxylamine puis 0,015 mole d'acétate de sodium. On chauffe sous reflux pendant 1 h. Par addition d'eau glacée à la solution refroidie, la dioxime du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal précipite. Les cristallisations sont effectuées dans le benzène. Cristaux blancs ; F°C = 118; Rdt % = 63.

HYDROLYSE DES SELS D'(ARYL-3 ARYLAMINO-3 ALLYLIDENE) ARYLAMMONIUM 16

- Par une solution bisulfite : arylaminopropénones 30

A 2 g de sel 16 en suspension dans 20 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 2 cm³ de bisulfite de sodium, puis 15 cm³ d'eau. On chauffe sous reflux pendant 6 h. Après refroidissement, la solution

hydroéthanolique est diluée par 200 cm³ d'eau et extraite par du benzène. La phase organique décantée est lavée à l'eau et séchée sur sulfate de sodium. La solution benzénique concentrée est chromatographiée sur alumine. En éluant par du benzène, on recueille successivement deux fractions jaunes : la première fournit l'aminopropénone 30 qui est purifiée par cristallisation dans l'éthanol. La seconde contient l'imine 18 correspondant au sel de départ.

Anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 one-1 (29)

Cristaux jaune-clair ; F°C = 142-152 ; Rdt % = 4.

p-Méthoxyphényl-1 p-toluidino-3 propène-2 one-1 (28)

Cristaux jaune-clair ; F°C = 153-154 ; Rdt % = 6.

- Par l'acétate de sodium : arylaminopropénals 20

A 2 g de sel 16 en suspension dans 20 cm³ d'éthanol, on ajoute, sous agitation, 2 g d'acétate de sodium et 10 cm³ d'eau. On opère ensuite comme précédemment.

En éluant par du benzène, puis par un mélange benzène-éther sulfurique, on ne recueille qu'une seule fraction jaune. Par cristallisations fractionnées dans l'éthanol aqueux, on isole successivement l'aminopropénimine 18 correspondant au sel de départ, puis l'aminopropénal 20. Ce dernier est purifié par cristallisation dans le même mélange. Cristaux blanc-jaunâtre.

SELS D'(ALKYLAMINO-3 ARYL-3 NITRO-2 ALLYLIDENE) ALKYLAMMONIUM 31

A 1 g de perchlorate 7 ou 12 en suspension dans 10 cm³ d'anhydride acétique, on ajoute à 0°, sous agitation, 1,2 cm³ d'acide nitrique 12 N par petites portions. On maintient l'agitation pendant 2 h. Par addition d'éther sulfurique, le sel nitré se dépose sous la forme d'une huile orangée. Il est purifié par cristallisation dans le méthanol ou dans un mélange méthanol-acétonitrile. Cristaux jaunes.

Les sels 31 sont rassemblés dans le tableau LXXV.

BROMATION DES N-ARYL ARYL-3 ARYLAMINO-3 PROPENIMINES 18

- Anilino-3 bromo-2 p-méthoxyphényl-3 N-phényl propénimine 32

A 1 g d'aminopropénimine 18, en solution dans 30 cm³ de dichloro-1,2 éthane anhydre, on ajoute, sous agitation, 0,53 g de N-bromosuccinimide. Après chauffage de 5 h à 60°, on évapore le solvant par distillation sous pression réduite. Le résidu est repris par du benzène. La solution benzénique est chromatographiée sur une petite colonne d'alumine. La purification est achevée par cristallisation dans l'éthanol. Cristaux jaunes ; F°C = 141-143 ; Rdt % = 21.

Analyse : C₂₂H₁₉BrN₂O : Calc. % : C 64,87 H 4,70
Tr. : 64,68 4,83

- Perchlorates d'(aryl-3 arylamino-3 bromo-2 allylidène) arylammonium 33

On opère comme précédemment. Le résidu est repris par du méthanol et traité par 2 cm³ d'une solution d'acide perchlorique. Par addition de quelques gouttes d'eau glacée, le sel d'ammonium 33 précipite. Il est purifié par cristallisation dans un mélange éthanol-acétonitrile. Cristaux jaunes.

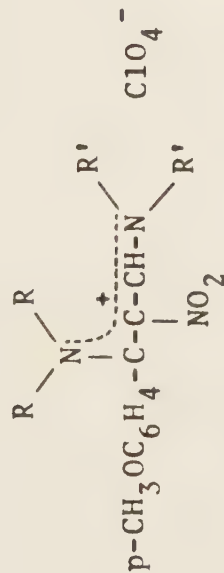
Les perchlorates 33 sont rassemblés dans le tableau LXXVI.

PERCHLORATE DE (BROMO-2 p-METHOXYPHENYL-3 p-TOLUIDINO-3 ALLYLIDENE) DIMETHYLAMMONIUM.

On opère comme précédemment, le produit de départ étant la p-méthoxyphényl-1 diméthylamino-3 N-p-tolyl propénimine. Cristaux blancs F°C = 238-240 ; Rdt % = 9.

TABLEAU LXXV

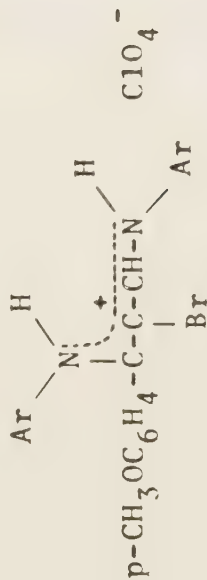
Perchlorates d'(alkylamino-3 aryl-3 nitro-2 allylidène) alkylammonium



31

-NRR	-NR'R'	F°C	Rdt %	Analyse			
Diméthylamino	Diméthylamino	178-180	43	C ₁₄ H ₂₀ ClN ₃ O ₇	: Calc. %	: C 44,51	N 11,12
					Tr.	: 44,33	11,06
Diméthylamino	Pipéridino	189-191	41	C ₁₇ H ₂₄ ClN ₃ O ₇	: Calc. %	: C 48,87	N 10,06
					Tr.	: 48,85	10,18
Pipéridino	Diméthylamino	189-191	47	C ₁₇ H ₂₄ ClN ₃ O ₇	: Calc. %	: C 48,87	N 10,06
					Tr.	: 48,99	10,28

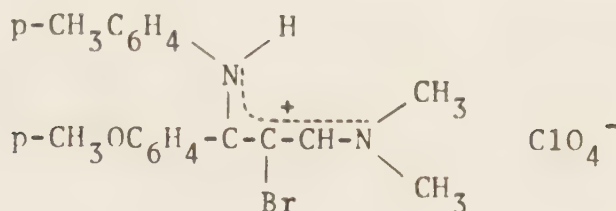
Perchlorates d' (aryl-3 arylamino-3 bromo-2 allylidène) arylammonium



33

Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
Phényle	207-209	28	$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{BrClN}_2\text{O}_5$	: Calc. % : C 52,03 Tr. : 52,23	H 3,97 4,14	N 5,52 5,72
p-Tolyle	193-196	26	$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{BrClN}_2\text{O}_5$	: Calc. % : C 53,79 Tr. : 53,84	H 4,51 4,79	

Spectre de RMN : solvant CF_3COOD



2,32	(s)	CH_3
3,12 et 3,53	(2s)	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$
3,86	(s)	CH_3O
6,85 et 7,13	(2d)	C_6H_4 (p-méthoxyphényle) $\Sigma J = 9 \text{ Hz}$
7,15	(s)	C_6H_4 (p-tolyle)
8,40	(s)	H

Analyse : $\text{C}_{19}\text{H}_{22}\text{BrClN}_2\text{O}_5$: Calc. % : C 48,17 H 4,68
Tr. : 48,26 4,33

ARYL-3 ARYLAMINO-3 BROMO-2 PROPENALS 34

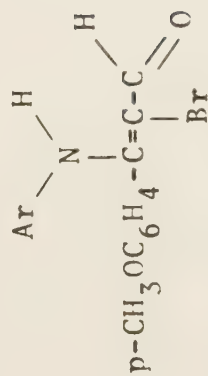
A 0,005 mole d'aminopropénal 20, en solution dans 30 cm^3 de dichloro-1,2 éthane, on ajoute, sous agitation, 0,005 mole de N-bromo-succinimide. Après chauffage sous reflux d'1 h, on évapore le solvant par distillation sous pression réduite. Le résidu est lavé plusieurs fois à l'eau chaude et cristallisé dans l'éthanol. La purification est achevée par cristallisation dans le même solvant. Cristaux jaunes.

Les bromo-2 propénals 34 sont rassemblés dans le tableau LXXVII.

BROMO-2 p-METHOXYPHENYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENAL 35

On opère comme précédemment, le produit de départ étant le p-méthoxyphényl-3 méthylthio-3 propénal 14. Le résidu est repris par du benzène. La solution benzénique est chromatographiée sur alumine.

Aryl-3 arylamino-3 bromo-2 propénals

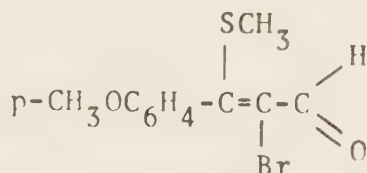


34

Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
Phényle	136	75	C ₁₆ H ₁₄ BrNO ₂	: Calc. % Tr.	: C 57,84 : 57,94	H 4,25 4,29
p-Tolyle	171-173	44	C ₁₇ H ₁₆ BrNO ₂	: Calc. % Tr.	: C 58,97 : 58,93	H 4,66 4,52

Par élution au benzène, on obtient une seule fraction jaune-clair qui, par concentration, fournit une huile jaune : le bromo-2 propénal 35.

Spectre de RMN : solvant CDCl_3 .



1,97	(s)	SCH_3	
3,86	(s)	CH_3O	
6,99 et 7,22	(2d)	C_6H_4	$\Sigma J = 8,7 \text{ Hz}$
8,86	(s)	H	

ACTION DES ARYLAMINES PRIMAIRES SUR LES ARYL-3 ARYLAMINO-3 BROMO-2 PROPENALS 34 ET SUR LE BROMO-2 p-METHOXYPHENYL-3 METHYLTHIO-3 PROPENAL 35

A 0,005 mole de propénal 34 (ou 35), en solution éthanolique, on ajoute, sous agitation, 0,006 mole d'arylamine (ou 0,012 mole) puis la quantité équimoléculaire d'acide acétique. On chauffe sous reflux pendant 1 h. Après refroidissement, l'aminopropénimine 32 est cristallisée par addition d'eau glacée puis purifiée par cristallisation dans l'éthanol. Cristaux jaunes. Rendement de l'ordre de 35 %.

ANILINO-3 CHLORO-2 p-METHOXYPHENYL-3 N-PHENYL PROPENIMINE 36

A 0,005 mole de propénal 14, en solution benzénique, on ajoute, sous agitation, 0,006 mole de chlorure de sulfuryle. On chauffe sous reflux pendant 2 h. La solution benzénique concentrée est chromatographiée sur alumine. Par élution au benzène, on recueille une fraction jaune clair qui, par concentration, fournit une huile jaune. Cette huile est reprise rapidement par de l'éthanol. A cette solution on ajoute 0,012 mole d'aniline, et la quantité équimoléculaire d'acide acétique. On opère ensuite comme précédemment. Cristaux jaunes ; $F^\circ\text{C} = 148-150$; Rdt % = 57.

Analyse : $C_{22}H_{19}ClN_2O$: Calc. % : C 72,82 H 5,28
Tr. : 73,01 5,33

PERCHLORATES D'(ARYLAMINO-3 CHLORO-2 p-METHOXYPHENYL-3 ALLYLIDENE)
ARYLAMMONIUM 37

On opère comme précédemment à la différence près qu'ici, à la fin de la réaction, le mélange réactionnel est traité par une solution d'acide perchlorique. Par addition d'eau glacée, le sel 37 précipite. Les cristallisations sont effectuées dans un mélange éthanol-acétonitrile. Cristaux jaunes.

Les perchlorates 37 sont rassemblés dans le tableau LXXVIII. Les rendements sont calculés par rapport au propénal 14.

METHYLATION DES N-ARYL ARYL-1 DIMETHYLAMINO-3 PROPENIMINES 21

- Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 N-méthylanilino-3 allylidène diméthylammonium 38

A 1 g d'imine 21 on ajoute 10 cm³ d'iodure de méthyle. Après repos de 12 h, on élimine l'iodure de méthyle en excès. Le résidu est repris par de l'éthanol puis traité par 2 cm³ d'une solution d'acide perchlorique. Par addition d'eau glacée le perchlorate 38 précipite. Il est purifié par cristallisation dans un mélange acétate d'éthyle-acétone. Cristaux blanc-jaunâtre ; F°C = 127-129 ; Rdt % = 100.

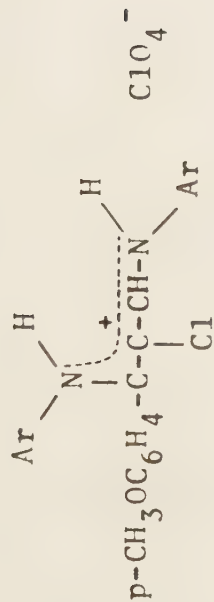
Analyse : $C_{19}H_{23}ClN_2O_5$: Calc. % : C 57,79 H 5,87
Tr. : 57,96 6,04

- Aryl-3 N-méthylarylamino-3 propénals 39

On opère comme précédemment. Le résidu repris par de l'éthanol est traité par une solution de soude à 15 %. On chauffe 10 minutes au bain-marie. Par refroidissement puis addition d'eau glacée le propénal 39 précipite. Il est purifié par cristallisation dans l'éthanol aqueux. Cristaux blanc-jaunâtre.

TABLEAU LXXVIII

Perchlorates d' (aryl-3 arylamino-3 chloro-2 allylidène)
arylammonium



37

Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
Phényle	214-216	59	C ₂₂ H ₂₀ Cl ₂ N ₂ O ₅	: Calc. %	: C 57,03	H 4,35
				Tr.	: 57,00	4,37
p-Tolyle	201-204	48	C ₂₄ H ₂₄ Cl ₂ N ₂ O ₅	: Calc. %	: C 58,66	H 4,92
				Tr.	: 58,70	4,92

Les composés 39 sont rassemblés dans le tableau LXXIX.

(N-ACETYLARYLAMINO)-3 N-ARYL ARYL-3 PROPENIMINES 40

A 1 g de N-aryl aryl-3 arylamino-3 propénimine 18 on ajoute 10 cm³ d'anhydride acétique. Après repos de 4 h, l'anhydride acétique en excès est évaporé par distillation sous pression réduite. Le résidu est repris et cristallisé dans l'éthanol ou l'éthanol aqueux. Cristaux beiges.

Les composés 40 ainsi préparés sont rassemblés dans le tableau LXXX.

(N-ACETYLARYLAMINO)-3 ARYL-3 PROPENALS 41

La réaction est conduite comme précédemment à partir de l'aryl-3 arylamino-3 propénal 20. Cristaux beiges.

Les composés 41 sont rassemblés dans le tableau LXXXI.

ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE SUR LE (N-ACETYLANILINO)-3 p-METHOXY-PHENYL-3 PROPENAL 41a

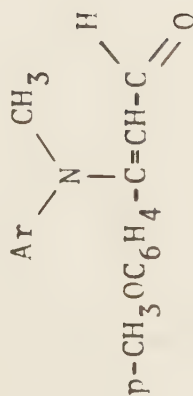
A 1 g d'aldéhyde N-acétylé 41a, on ajoute 0,7 g de potasse en solution dans 6 cm³ d'eau et 6 cm³ d'éthanol. On chauffe sous reflux pendant 1 h. Par addition d'eau glacée l'anilino-3 p-méthoxyphényl-3 propénal 20a précipite. Il est purifié par cristallisation dans l'éthanol. Rdt % = 90.

ACTION DE L'ANILINE SUR LE (N-ACETYLANILINO)-3 p-METHOXYPHENYL-3 PROPENAL 41a

A 1 g de propénal 41a en solution éthanolique, on ajoute, sous agitation, 1 cm³ d'aniline puis 1 cm³ d'acide acétique. On chauffe sous reflux pendant 1 h. Après refroidissement, l'aminopropénimine 40a précipite par addition d'eau glacée.

TABLEAU LXXIX

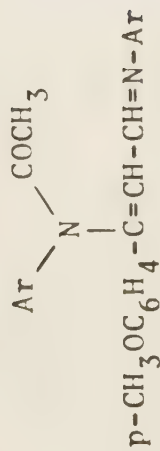
Aryl-3 N-méthylarylamino-3 propénals



39

Ar	F°C	Rdt %	Analyse			
Phényle	79-82	87	C ₁₇ H ₁₇ NO ₂	: Calc. % : Tr.	C 76,38 76,25	H 6,41 6,51
p-Tolyle	92-95	20	C ₁₈ H ₁₉ NO ₂	: Calc. % : Tr.	C 76,84 76,89	H 6,81 6,78
p-Méthoxyphényle	108-110	63	C ₁₈ H ₁₉ NO ₃	: Calc. % : Tr.	C 72,70 72,69	H 6,44 6,43

(N-acétylarylamino)-3 N-aryl aryl-3 propénimines



40

Ar	F°C	Rdt %	Analyse	
Phényle	148-150	81	$\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$	H 5,99 6,02
p-Tolyle	167-170	74	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$	H 6,58 6,62
p-Méthoxyphényle	160-165	43	$\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_4$	H 6,09 5,89

CHAPITRE VI

STRUCTURE ET REACTIVITE DES SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM

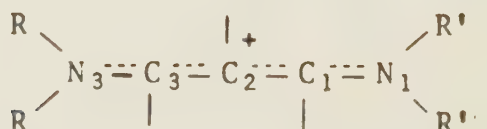
1 - STRUCTURE DES SELS D'(AMINO-3 ALLYLIDENE) AMMONIUM

La détermination de la géométrie des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium est basée sur une étude de RMN réalisée en collaboration avec D. LE BOTLAN (Laboratoire de Chimie Organique Physique de Nantes).

Les mesures de RMN ont été effectuées sur des spectrographes Varian A 60 A et XL 100-12.

Le solvant le plus fréquemment utilisé est le tétrachloro-1,1,2,2 éthane.

1.1. - Sels présentant des substitutions symétriques sur les deux azotes : 3a, 4a, 7, 25a, 27.



Nous avons plus particulièrement envisagé le cas où les valences des azotes N_1 et N_3 sont saturées par des groupements méthyle ($R = R' = CH_3$).

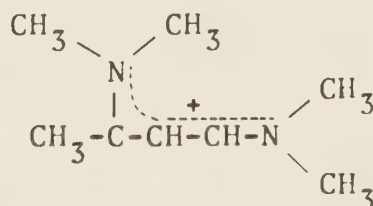
A 40°C, les deux groupements méthyle portés par N_1 ou par N_3 , sont généralement non équivalents. La rotation autour des liaisons C-N est donc notablement empêchée ce qui traduit une conjugaison élevée dans ce type de molécule.

a) Identification des signaux dus à $N_1 (CH_3)_2$ et $N_3 (CH_3)_2$

Il s'agit d'abord d'associer les signaux dus aux deux méthyles d'un même azote (N_1 ou N_3) et ensuite d'identifier les signaux émis par $N_1 (CH_3)_2$ et $N_3 (CH_3)_2$.

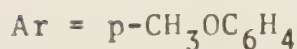
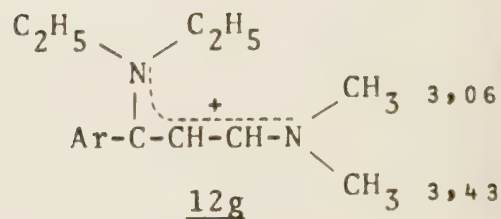
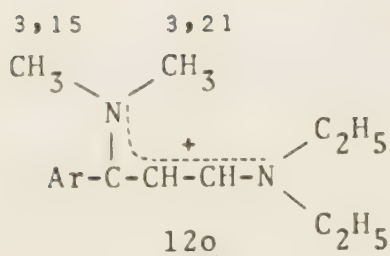
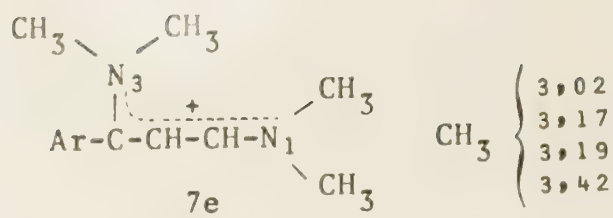
L'attribution partielle des déplacements chimiques peut être faite en observant l'évolution de la position des signaux en fonction de la température.

Considérons, par exemple, le composé 27 :



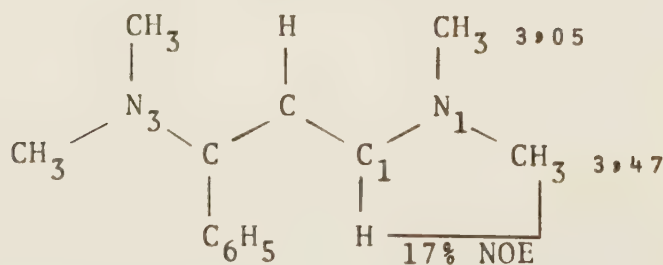
Les signaux situés à 3,20 et $3,26 \cdot 10^{-6}$ coalescent lorsqu'on élève la température alors que les deux autres raies ($3,12$ et $3,40 \cdot 10^{-6}$) ne sont que lentement modifiées. Nous pouvons donc associer les signaux à 3,20 et 3,26 (N_1 ou N_3) et les signaux à 3,12 et 3,40 (N_3 ou N_1).

L'attribution relative à un azote déterminé a été faite, lorsque cela était possible, par comparaison de trois spectres :



La comparaison des déplacements permet d'attribuer les signaux situés à 3,17 et 3,19 aux CH₃ de N₃ et les signaux à 3,02 et 3,42 à N₁ (CH₃)₂ pour le sel 7e.

Une attribution encore plus précise peut aussi être faite par effet Overhauser intramoléculaire ; par exemple sur le composé 7a :



L'intégration du signal dû au proton N₁-C₁H est réalisée sous irradiations successives des raies méthyles N₁(CH₃)₂ dans des conditions identiques.

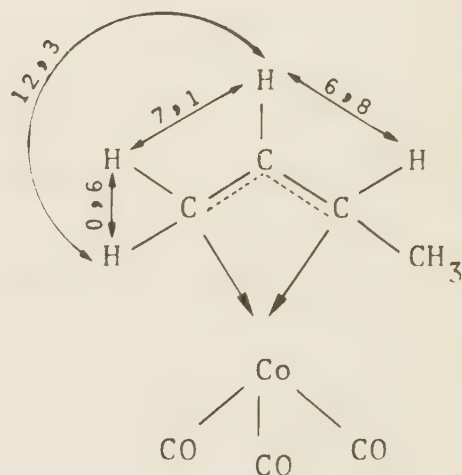
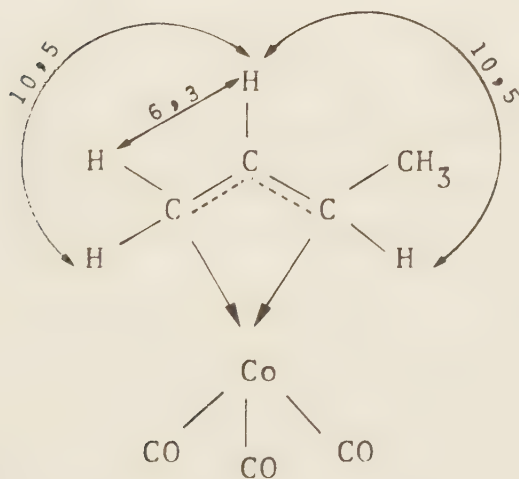
L'irradiation du CH_3 résonnant à 3,47 accroît l'intensité du signal de 17 %. Le NOE dû à l'irradiation du CH_3 centré sur 3,05 n'est pas observable.

Il apparaît donc que le méthyle situé en cis par rapport au proton C_1H résonne vers les champs faibles.

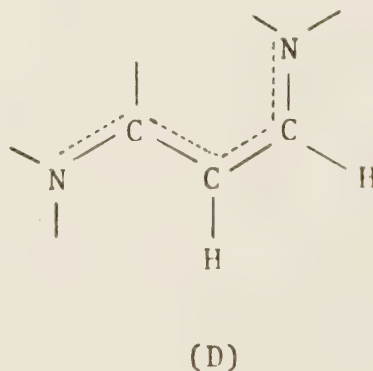
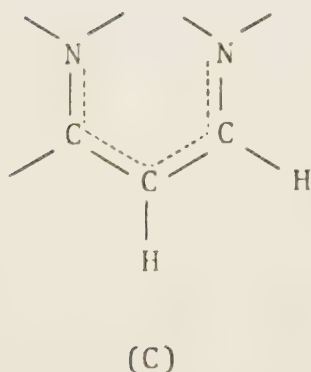
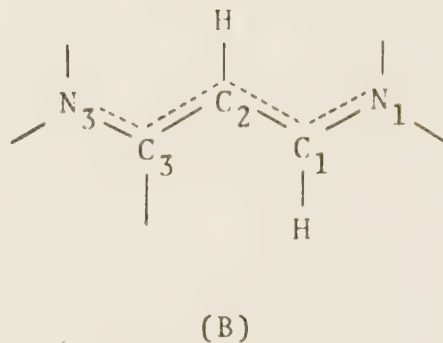
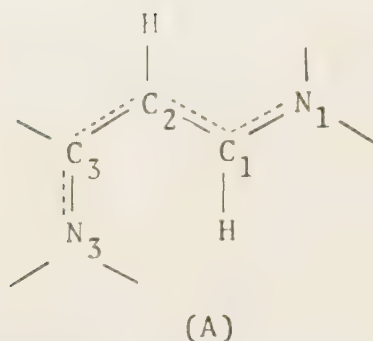
b) Couplages

Les couplages relevés sur les spectres des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium ($J = 11,8$ à 12 Hz) favorisent la conception d'une configuration trans des hydrogènes "éthyléniques" (cf. p.33)^{*}.

*Quelques exemples de couplages dans les complexes π allyliques (37).



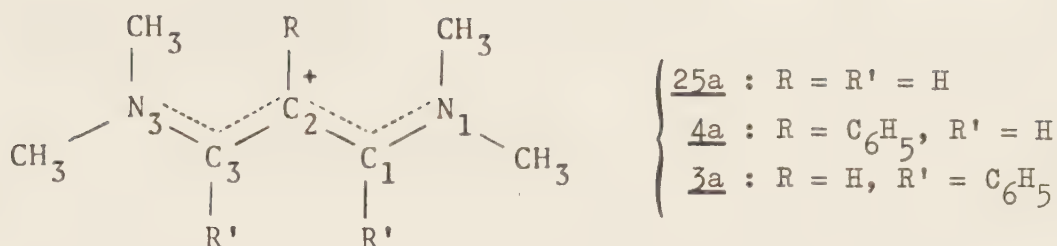
Des quatre conformations théoriquement envisageables (A), (B), (C) et (D), (C) et (D) à disposition cis sont donc à rejeter.



Par ailleurs, l'encombrement stérique entre les méthyles de l'azote N_3 et l'hydrogène fixé en C_1 défavorise la disposition (A). De plus, en présence de liaisons π conjuguées, une structure en "W" est en général favorisée (38).

La conformation (B) serait donc prépondérante à la température ordinaire.

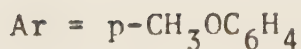
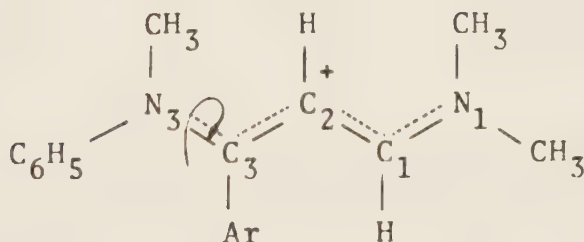
A l'appui de cette conclusion, il faut noter la symétrie observée dans les valeurs des déplacements chimiques pour les trois composés suivants :



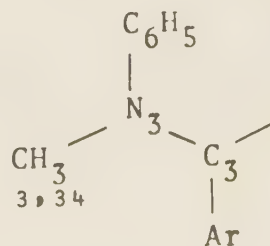
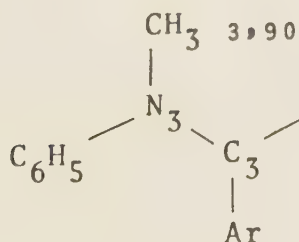
Signalons que, du fait de l'encombrement stérique, lorsque C_3 est substitué par un groupement aromatique, le cycle est vraisemblablement disposé en dehors du plan de la molécule. Cette interprétation a d'ailleurs été démontrée par spectrographie UV (39).

1.2. - Sels présentant des substitutions non symétriques sur un ou deux azotes.

a) Sel 38

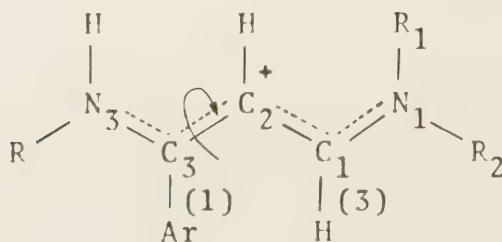


Une étude réalisée en transformée de FOURIER révèle la présence de deux formes (60 % - 40 %) de configuration trans ($J = 11,5Hz$). Il s'agirait de deux conformères autour de la liaison C_3-N_3 .



Le méthyle placé en cis par rapport au cycle Ar subirait un effet diamagnétique relativement au CH_3 placé en trans.

b) Sels substitués par un groupement N-H

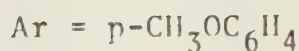
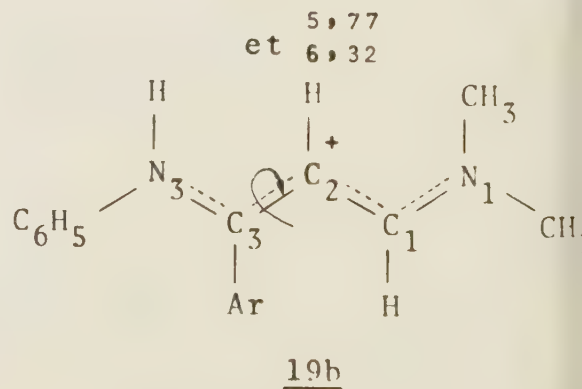
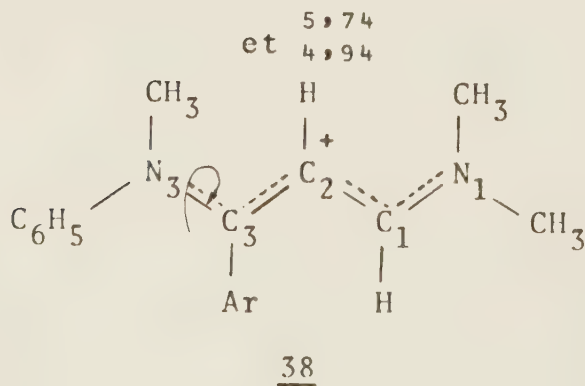


Ces composés, en général peu solubles, ont fait l'objet d'une étude en transformée de FOURIER.

L'observation des spectres enregistrés à la température ordinaire, met le plus souvent en évidence la présence de deux conformères.

Il semble peu probable que les faits observés soient attribuables à une isomérisie autour de la liaison $\text{C}_3\text{-N}_3$ du type invoqué précédemment.

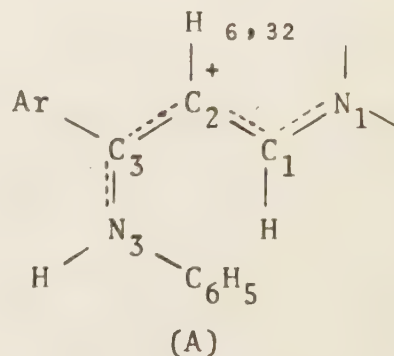
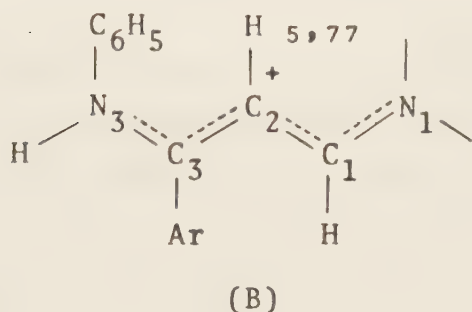
En effet, si nous comparons les spectres des deux composés 38 et 19b,



nous remarquons que les valeurs du déplacement chimique des protons C_2H diffèrent sensiblement.

Une telle différence ($1,38 \cdot 10^{-6}$) ne peut être attribuable au simple remplacement d'un hydrogène par un méthyle (38).

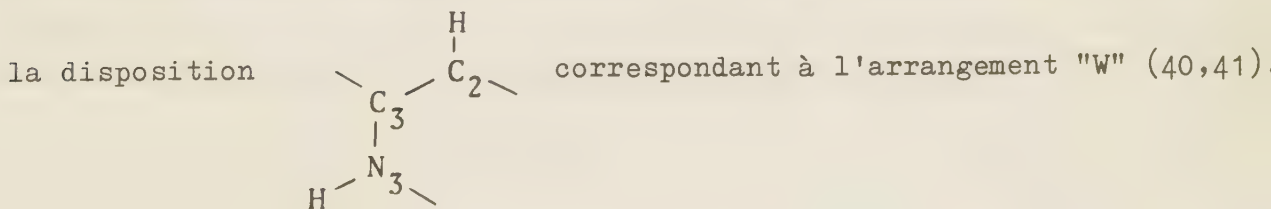
Il est plus judicieux d'envisager une isomérisie conformationnelle autour de C_2-C_3 :



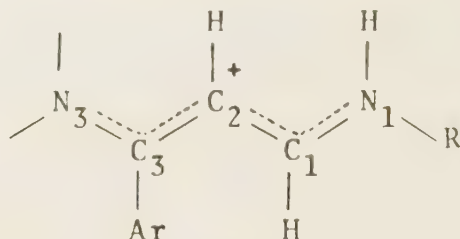
Sous la forme (B), le cycle substituant C_3 est sensiblement perpendiculaire au plan du reste de la molécule et il produit un effet diamagnétique sur le proton C_2H (5,77). Par contre, sous la forme (A), le cycle peut se mettre dans le plan de la molécule produisant un effet paramagnétique expliquant le déplacement vers les champs faibles (6,32).

Nous pouvons remarquer la même modification conformationnelle dans la plupart des sels substitués par un groupement NH.

L'examen des spectres de certains de ces composés (19b par exemple), montre que le doublet situé vers les champs faibles dû au proton C_2H est élargi par rapport à celui situé vers les champs forts. Il s'agirait d'un couplage non résolu (4J) avec le proton aminé dans



Relativement aux sels substitués par un groupement N_1H , nous avons fait les observations suivantes :



- dans le cas de sels substitués par un groupement N_1HCH_3 ($R = CH_3$), aucun couplage n'est constaté entre le proton aminé et le proton C_1H ce qui indiquerait une disposition non plane du motif $CH-NH$ (42).
- au contraire, dans les composés où l'azote N_1 est substitué par un phényle, on observe un couplage J_{CH-NH} de 14 Hz favorisant une disposition plane trans.

Notons enfin, que les paramètres RMN sont peu sensibles à la nature de l'anion. Par contre, des déplacements importants vers les champs faibles, sont observés dans les solvants basiques (DMSO par exemple). On remarque également que les deux formes mises en évidence précédemment disparaissent pour donner une espèce moyenne.

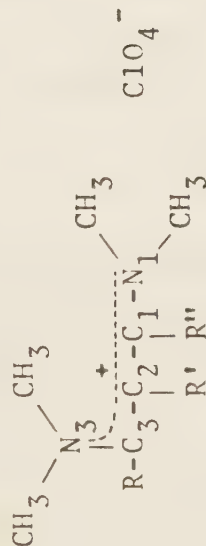
1.3. - Paramètres d'activation

a) Sels présentant des substitutions symétriques sur N_1 et sur N_3

Les paramètres d'activation ont été calculés : les valeurs de l'enthalpie libre d'activation ΔG_T^* (tableau LXXXII) correspondant au processus de rotation autour des liaisons $C-N$ se situent entre 17,6 et 21,5 kcal mole⁻¹. Les valeurs correspondant à la rotation autour de la liaison C_2-C_3 sont inférieures à 7 kcal mole⁻¹.

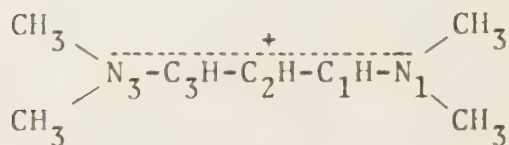
TABLEAU LXXXII

Enthalpie libre d'activation $\Delta G_{T_c}^*$ pour les processus de rotation autour des liaisons N_3-C_3 , C_2-C_3 , C_1-N_1 : (solvant TCE)



Processus			N_3-C_3		C_2-C_3		C_1-N_1	
R	R'	R''	T_c °K	ΔG^* kcal mole ⁻¹	T_c °K	ΔG^* kcal mole ⁻¹	T_c °K	ΔG^* kcal mole ⁻¹
H	H	H	418,5	21,5	≤ 173		418,5	21,5
CH ₃	H	H	322	18,1	≤ 160	<7	386,5	20,0
C ₆ H ₅	H	H	388	21,3	<160		380	19,3
H	C ₆ H ₅	H	366	17,6	<160		366	17,6
C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	366	17,9			366	17,9
p-BrC ₆ H ₄	H	H					372	19,0
p-ClC ₆ H ₄	H	H					374	19,2
p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	H	381	20,7			379	19,4
p-CH ₃ OC ₆ H ₄	H	H					368	18,8

Les valeurs les plus élevées concernant les barrières C-N sont observées pour le sel 25a.



$$\Delta G_{T_C}^* = 21,5 \text{ kcal mole}^{-1}$$

25a

L'introduction d'un méthyle en C₃ abaisse la valeur de la barrière N₃-C₃ (18,1 kcal mole⁻¹). Par contre, l'effet créé par l'introduction d'un groupement phényle sur le même carbone C₃ est négligeable. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le cycle, situé hors du plan de la molécule, participe peu à la conjugaison.

b) Sels substitués par un groupement NH

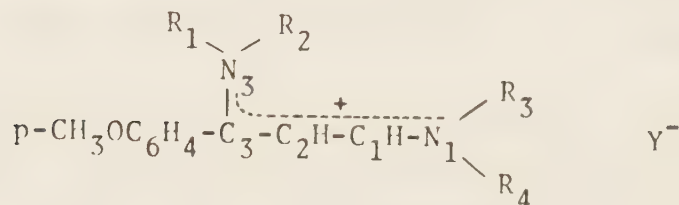
Les valeurs de $\Delta G_{T_C}^*$ (tableau LXXXIII) correspondant au processus de rotation autour de la liaison C₂-C₃ sont beaucoup plus élevées que celles observées pour les sels précédents (10,4 à 19,6 kcal mole⁻¹).

D'autre part, l'examen des résultats appelle les remarques suivantes :

- pour des structures comparables, les valeurs de $\Delta G_{T_C}^*$ sont plus élevées lorsque le proton aminé substitue N₃ plutôt que N₁.
- le remplacement d'un motif $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array}$ par $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ abaisse $\Delta G_{T_C}^*$. Ce phénomène est en rapport avec le pouvoir de conjugaison du phényle.
- la présence de solvant basique entraîne un abaissement de $\Delta G_{T_C}^*$.

TABLEAU LXXXIII

Enthalpie libre d'activation $\Delta G_{T_c}^*$ pour le processus
de rotation autour de la liaison C_2-C_3 : (solvant TCE).



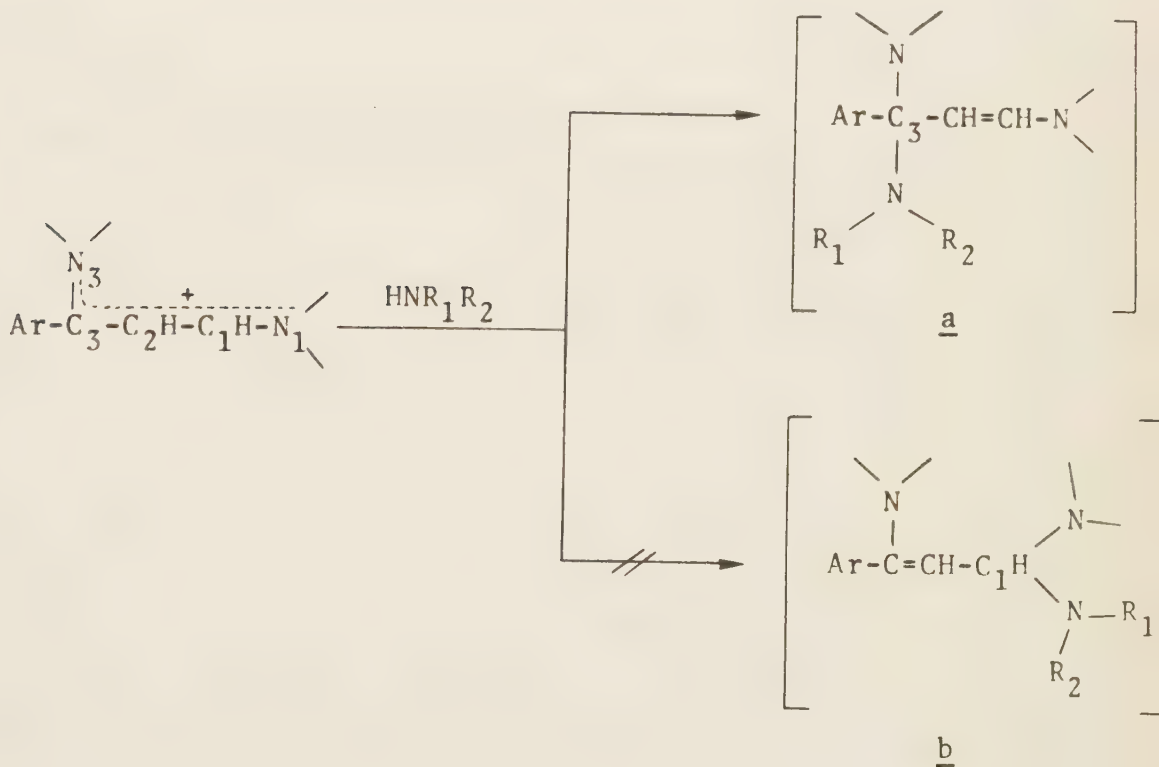
Processus			C_2-C_3	
$-N_3R_1R_2$	$-N_1R_3R_4$	Y	$T_c \text{ } ^\circ K$	$\Delta G^* \text{ kcal mole}^{-1}$
$-NHC_6H_5$	$-N(CH_3)_2$	ClO_4		15,3
$-N(CH_3)_2$	$-NHC_6H_5$	I	180	10,4
$-NHC_6H_5$	$-NHC_6H_5$	ClO_4	295	15,8
$-N(CH_3)_2$	$-NHCH_3$	ClO_4	346 $\ll 270^{**}$	18,7 $\ll 15^{**}$
$-NHCH_3$	$-NHCH_3$	I	364	19,6

** Valeurs observées en utilisant le DMSO comme solvant.

Il semble donc que les considérations stériques avant réaction ou dans l'état de transition soient plus déterminantes que les facteurs électroniques.

2.1. - Transaminations des sels d'(amino-3 aryl-3 allylidène) ammonium

Expérimentalement, nous avons montré qu'en série alkylaminée, la transamination porte sur le carbone 3 (précurseur a) :

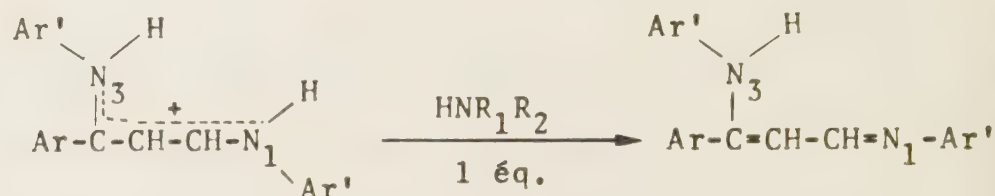


En admettant qu'il n'y ait pas de point d'attaque privilégié, l'encombrement au niveau du carbone 3 dans l'état de transition a favorise l'élimination. Cette hypothèse serait confirmée par le résultat suivant :

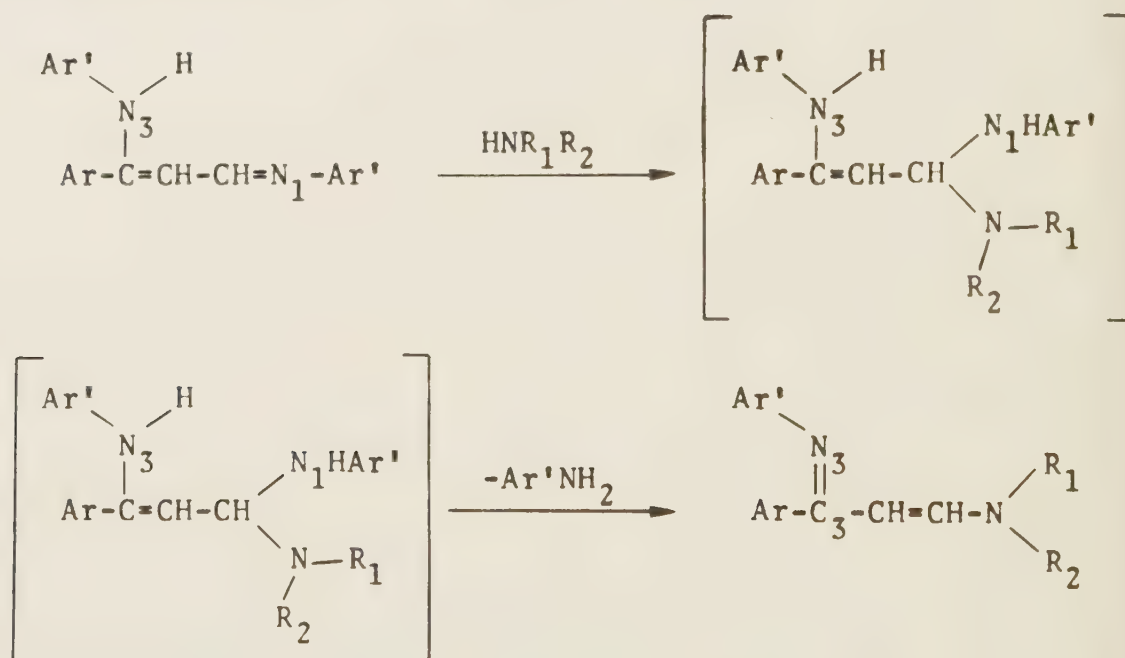


la transamination est inopérante dans le cas d'un sel sans substituant.

En série arylaminée, nous avons montré que la transamination s'effectue sur le carbone 1 par l'intermédiaire de l'imine :



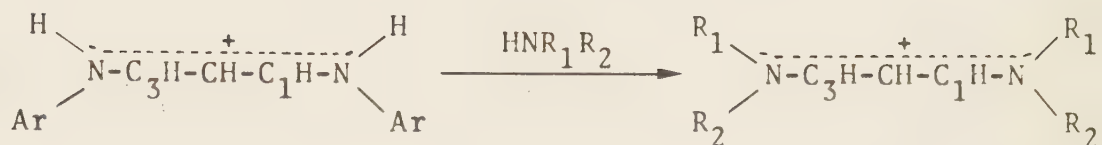
La réaction se poursuit ensuite en présence d'un excès d'amine par une addition-élimination sur le groupement imine :



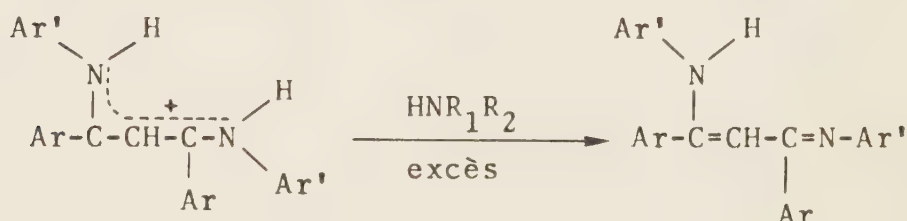
A ce stade, nous n'avons jamais observé une deuxième addition-élimination sur le groupement imine $\text{Ar}-\text{C}_3=\text{N}_3-\text{Ar}'$: le carbone C_3 serait trop encombré pour subir une deuxième attaque.

A l'appui de cette hypothèse nous pouvons mentionner les résultats observés :

- sur le sel sans substituant, la transamination affecte successivement C₁ et C₃ :



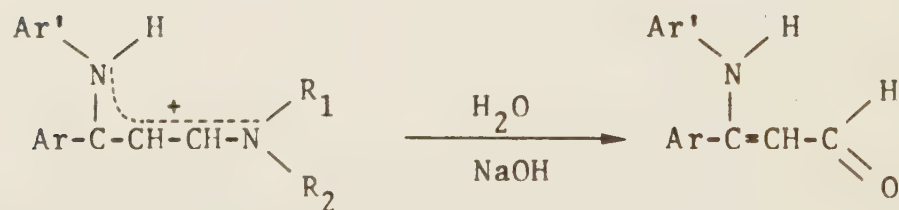
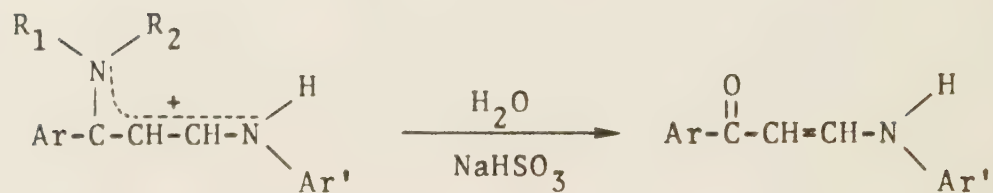
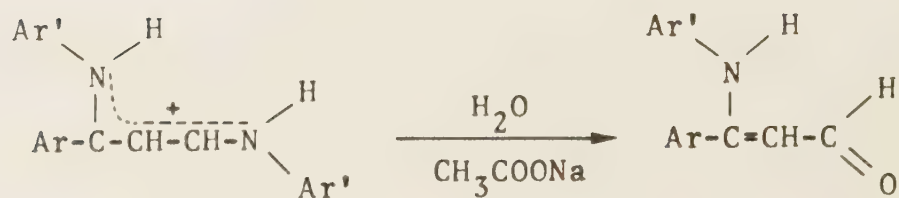
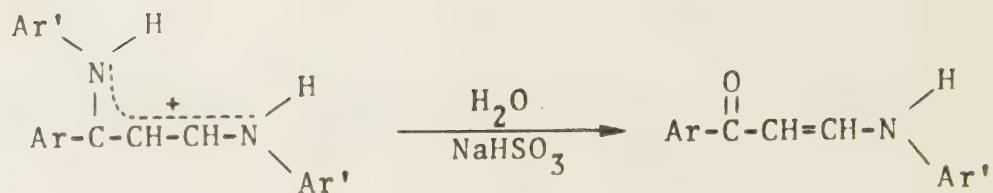
- par contre si le sel est disubstitué en position 1 et 3, la réaction d'une alkylamine se limite à la déprotonation conduisant à l'imine :



L'addition-élimination de HNR₁R₂ ne se produit donc pas sur
 $\begin{array}{c} -\text{C}=\text{N}-\text{Ar}' \\ | \\ \text{Ar} \end{array}$.

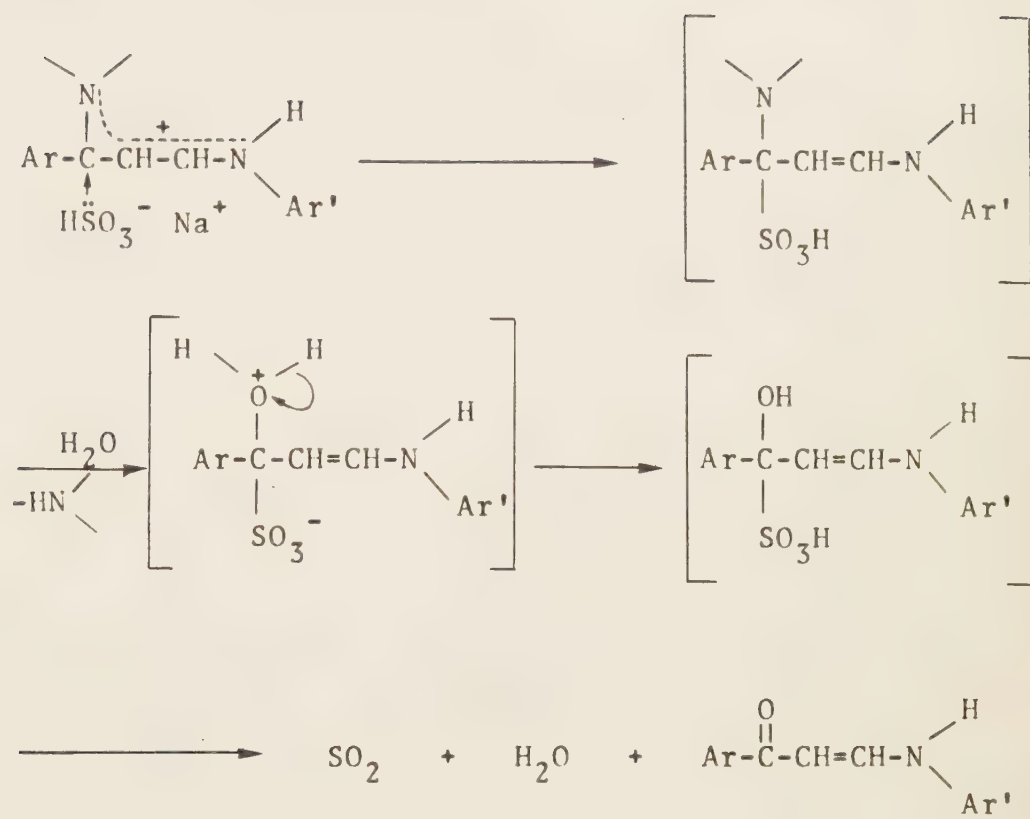
2.2. - Hydrolyse des sels d'(amino-3 aryl-3 allylidène) ammonium en présence de NaHSO₃, CH₃COONa et NaOH

Rappelons les réactions d'hydrolyse décrites dans les précédents chapitres :

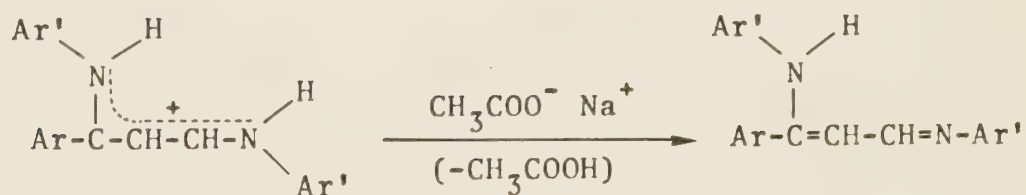


Nous tenterons une interprétation homogène avec celle des transaminations :

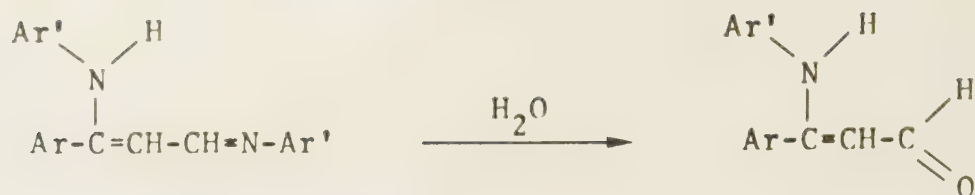
- L'action de l'hydrogénosulfite de sodium serait de caractère nucléophile à l'égard du carbone 3 des sels :



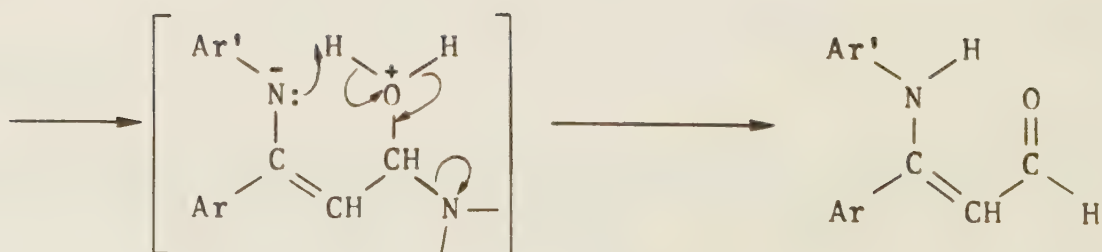
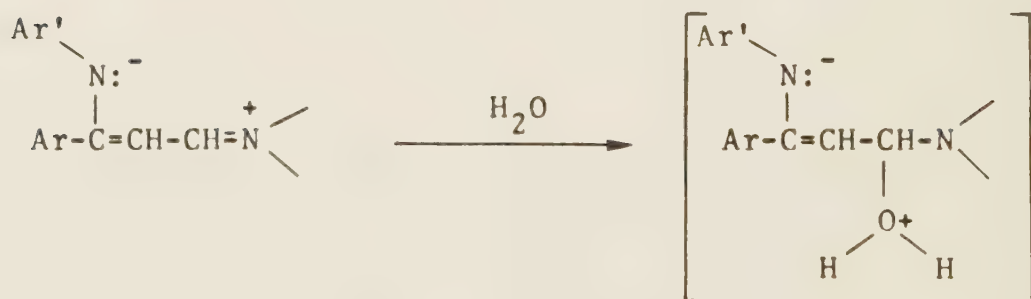
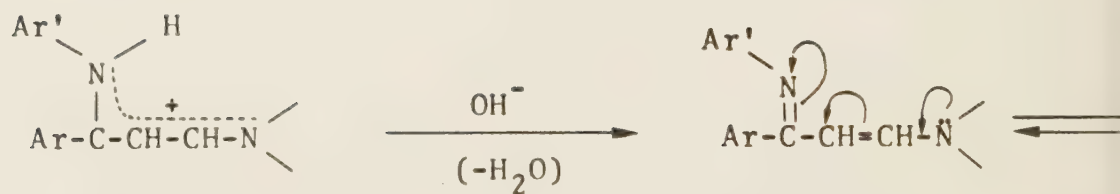
- L'action de l'acétate de sodium conçue comme celle d'une base d protonerait le sel :



suivrait ensuite l'hydrolyse alcaline de l'imine conduisant à l'aldéhyde.



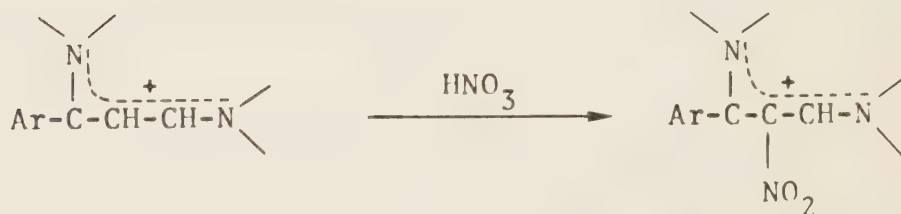
La soude agirait de la même manière sur le sel :



2.3. - Activité nucléophile des sels d'(amino-3 aryl-3 allylidène) ammonium : réaction de nitration

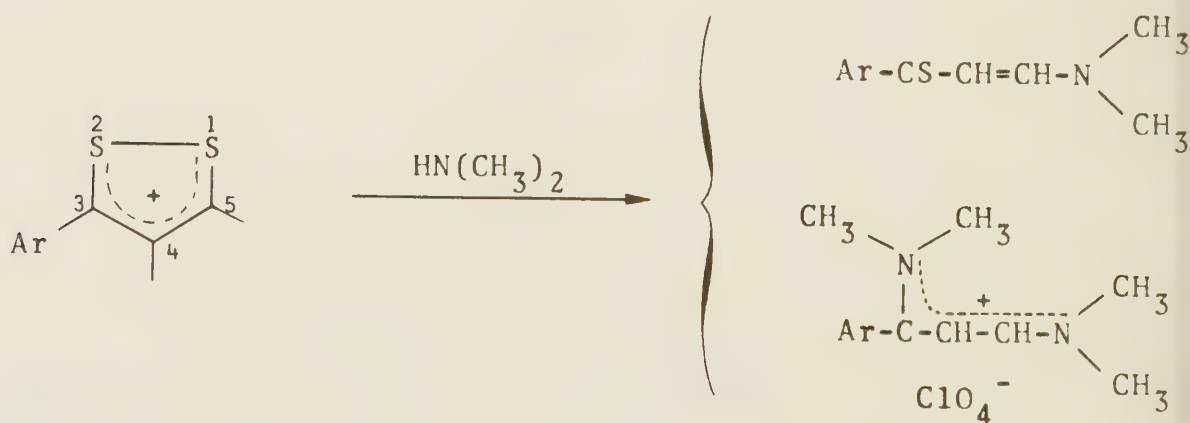
Nous avons décrit dans le chapitre V la réaction de l'acide nitrique avec les sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium.

Les facteurs électroniques étant déterminants, les sels nitrés résultants procèdent d'une attaque électrophile au niveau du carbone 2 :



CONCLUSION

Dans la première partie de notre étude, nous avons mis en évidence le comportement particulier de la diméthylamine à l'égard des perchlorates d'aryl-3 dithiole-1,2 ylium conduisant à la fois à un vinylogue de thioamide et à un sel d'(amino-3 aryl-3 allylidène) ammonium :



Nous avons montré que le sel d'ammonium peut se former à partir du vinylogue. Le rendement de cette dernière réaction étant

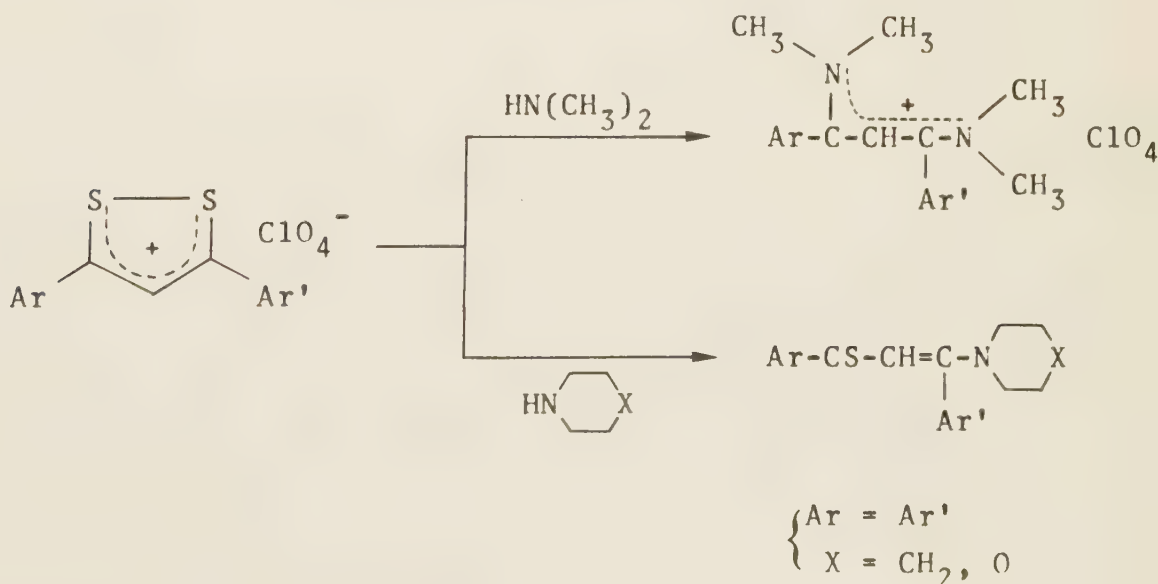
très faible, la majeure partie du sel d'ammonium doit procéder de l'attaque nucléophile de l'amine sur le carbone 3 suivie de la condensation du thioaldéhyde intermédiaire (non isolé) sur une seconde molécule d'amine. Le vinylogue est naturellement issu de la collision amine-sel de dithiolylium au niveau du carbone 5.

Avec les amines, autres que la diméthylamine, le sel d'ammonium n'est pas décelé; on n'isole que le vinylogue de thioamide.

Lorsque le sel de dithiolylium est disubstitué en 3 et 5, il avait été établi antérieurement qu'en l'opposant aux arylamines, on obtenait soit un vinylogue de thioamide, soit un mélange de deux vinylogues isomères. A ces premiers résultats, nous pouvons ajouter les conclusions suivantes :

- L'action de la diméthylamine ne permet d'isoler que le sel d'(amino-3 diaryl-1,3 allylidène) ammonium correspondant.

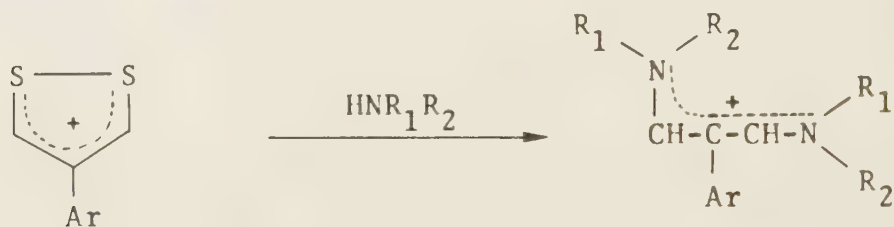
- Avec les sels de dithiolylium symétriques, la pipéridine et la morpholine fournissent des vinylogues de thioamides difficiles à purifier. Les sels d'ammonium ne sont pas décelés : s'ils sont toutefois présents, ce n'est qu'en petite quantité, étant donnés les très bons rendements en vinylogues (70 à 75 %).



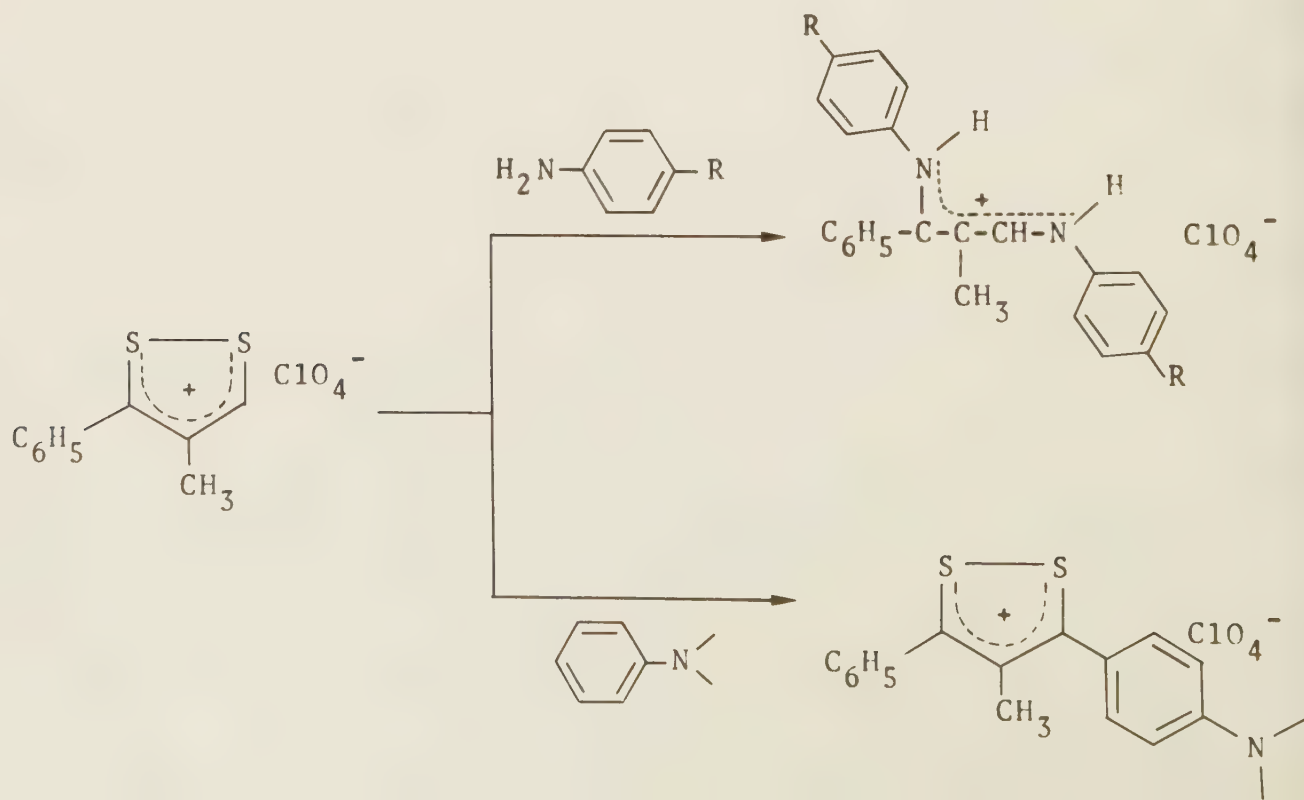
- Les alkylamines autres que celles que l'on vient de mentionner ne permettent d'isoler ni les vinylogues de thioamides, ni les sels d'ammonium. La couleur des mélanges réactionnels semble toutefois indiquer la présence de vinylogues.

La réaction des arylamines avec les sels d'aryl-4 dithiole-1,2 ylium avait été décrite précédemment. Les auteurs ont mis en évidence la formation des sels d'arylammonium correspondants.

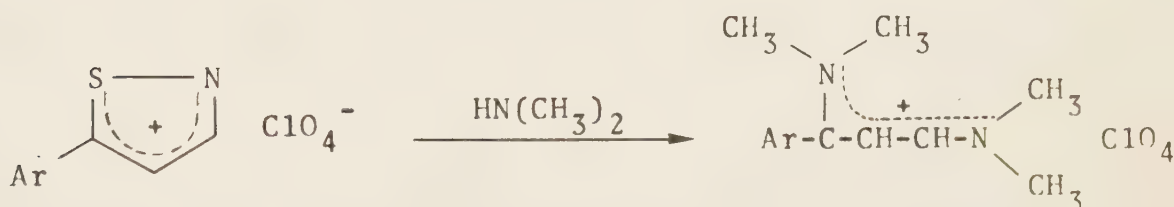
Nous avons montré que les alkylamines ont le même comportement vis-à-vis de ces sels:



L'action des alkylamines sur le perchlorate de méthyl-4 phényl-3 dithiolylium n'a pas abouti. Avec les arylamines, suivant qu'elles sont parasubstituées ou non, on obtient un sel d'ammonium ou la substitution du sel de dithiolylium :



Enfin, nous avons montré sur un exemple, celui du perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium que l'on pouvait obtenir des sels d'ammonium déjà cités en opposant la diméthylamine aux sels d'aryl-5 isothiazolium :

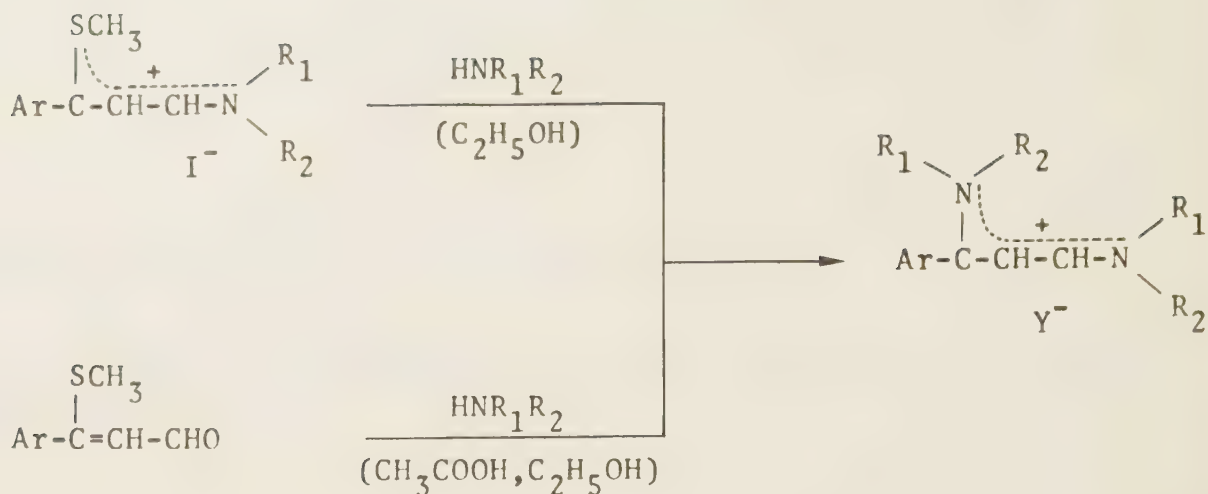


*

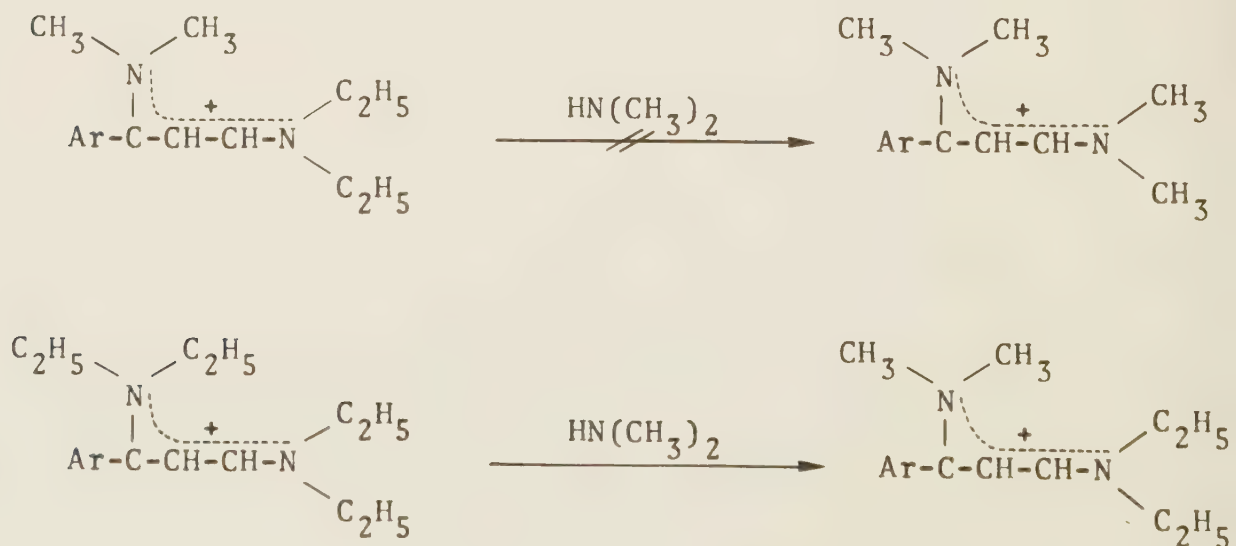
*

*

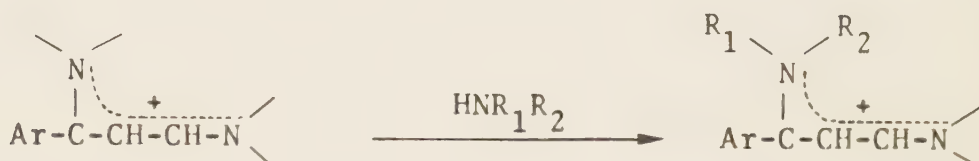
La seconde partie de notre exposé relate la synthèse de sels (perchlorates, iodures, triiodures) d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium, soit à partir d'iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) alkylammonium, soit à partir d'aryl-3 méthylthio-3 propénals :



Lorsque l'iodure ci-dessus réagit avec une alkylamine autre que son amine constitutive, la réaction se limite dans certains cas à la substitution du groupement méthylthio. Dans d'autres cas, la substitution est accompagnée de transamination. Nous avons prouvé que la transamination précède la substitution en montrant que le second stade de l'un des deux mécanismes envisagés est inopérant :

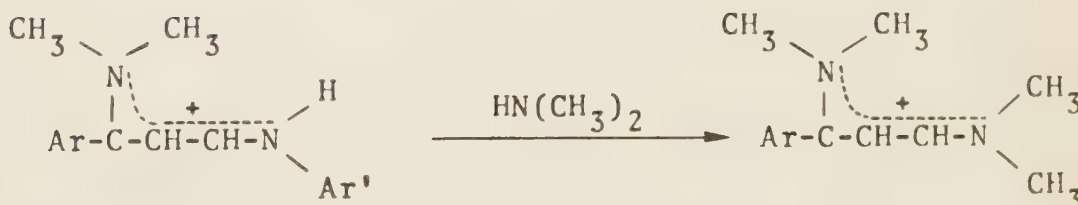
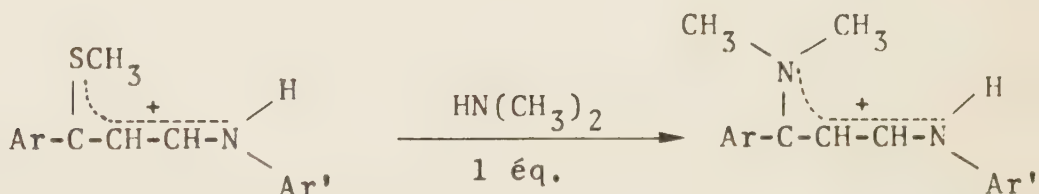


Nous avons établi la généralité de cette dernière réaction : les alkylamines transaminent les sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium et la transamination affecte le carbone 3.



Nous avons mis à profit cette réaction pour préparer une série de sels d'ammonium qui n'étaient pas accessibles par les méthodes citées auparavant.

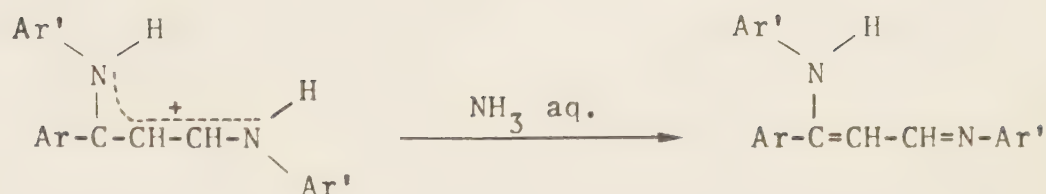
En opposant les iodures d'(aryl-3 méthylthio-3 allylidène) arylammonium aux alkylamines, les résultats sont à l'opposé de ceux que l'on vient de mentionner. La substitution précède la transamination:



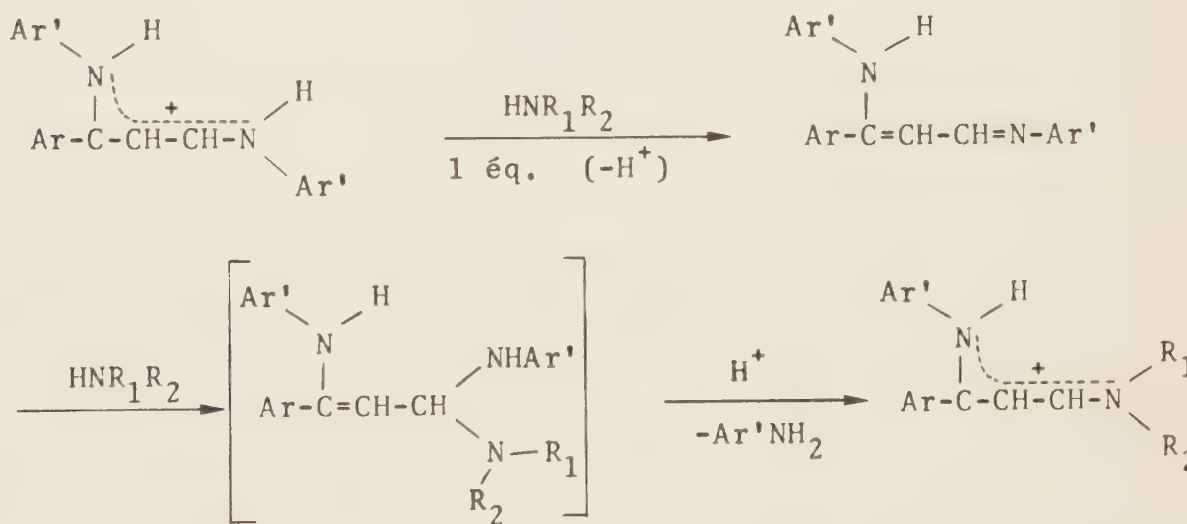
*

*

*



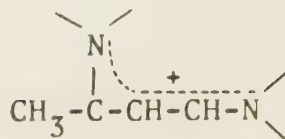
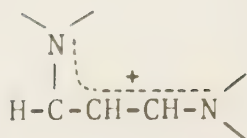
Enfin, nous avons montré qu'à l'opposé de la série alkylaminée (substrat), en série arylaminée l'alkylamine transamine en position 1. Nous avons établi le mécanisme de cette dernière réaction : dans un premier stade il y a déprotonation du sel conduisant à l'imine, puis, dans le deuxième stade addition-élimination de l'amine sur le groupement fonctionnel imine.



* *

*

Dans la quatrième partie, nous avons exploité les résultats relatifs aux transaminations pour préparer, par des méthodes originales, des sels décrits antérieurement :



Il était, en effet, intéressant (en résonance magnétique nucléaire notamment) de comparer ces composés à leurs homologues arylés en position 3.

De la même manière, nous avons mis en parallèle certaines propriétés chimiques de ces deux familles de sels pour justifier les conclusions relatives à leur réactivité.

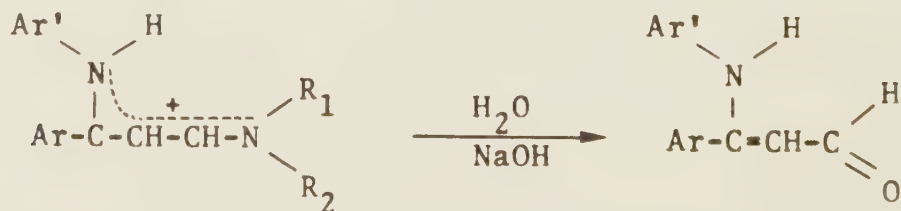
*

*

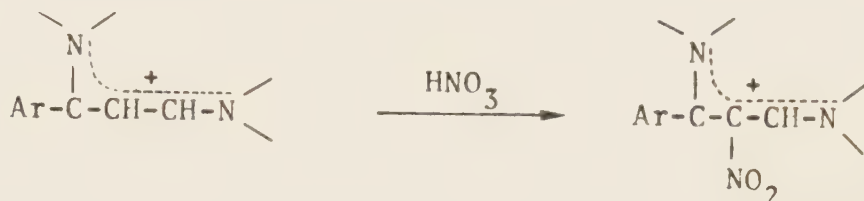
*

Nous avons procédé, dans la cinquième partie, à l'examen de quelques propriétés des sels d'(amino-3 aryl-3 allylidène) ammonium et des imines correspondantes.

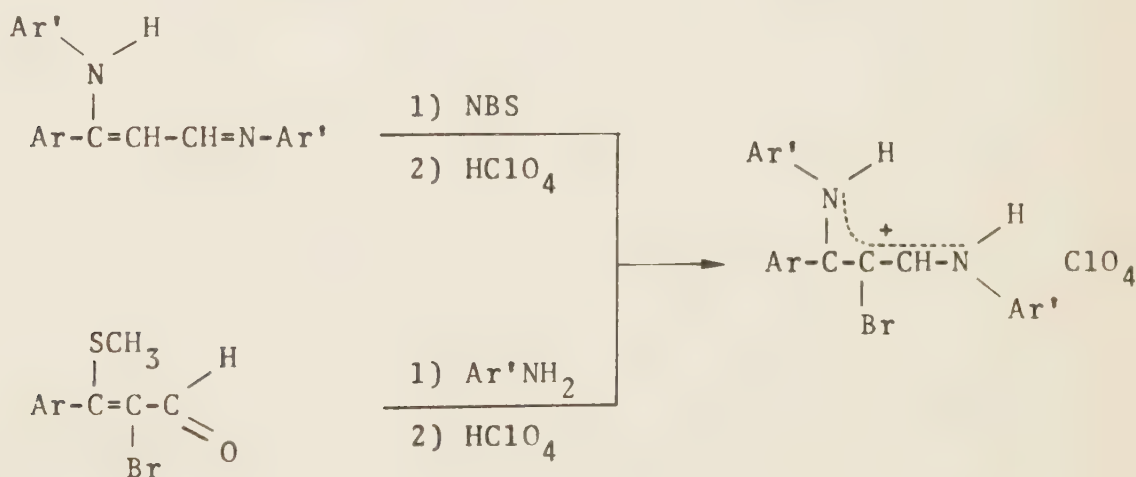
- L'hydrolyse basique des sels d'(aryl-3 arylamino-3 allylidène) alkylammonium affecte le carbone 1 et permet d'accéder aux aryl-3 arylamino-3 propénals avec d'excellents rendements:



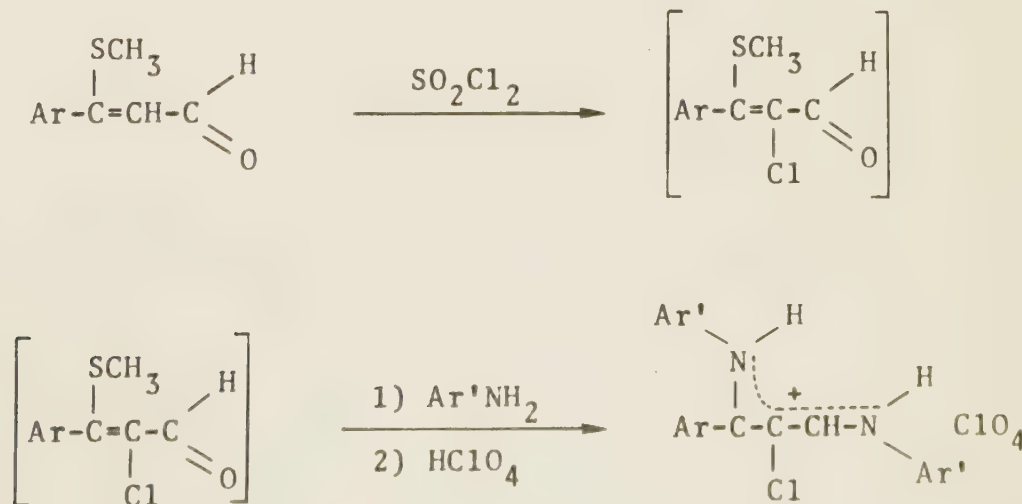
- Nous avons obtenu des sels nitrés sur le carbone 2 par action directe de l'acide nitrique sur les sels d'(alkylamino-3 aryl-3 allylidène) alkylammonium :



- Des sels bromés en position 2 ont été préparés par action de la N-bromosuccinimide sur les aminopropénimines bases ou par condensation d'arylamines sur les bromo-2 méthylthio-3 propénals :



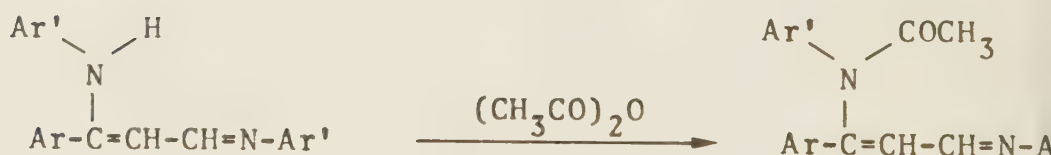
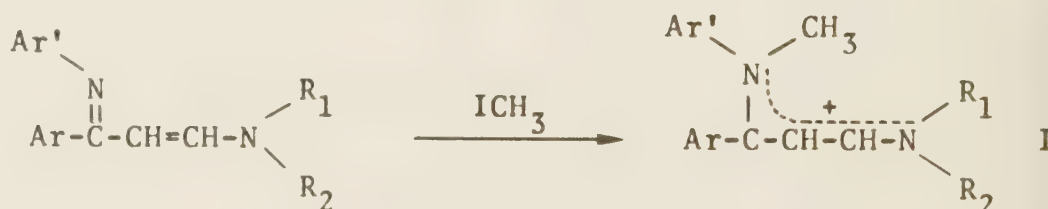
Les homologues chlorés résultent d'un mode de préparation identique à la seconde réaction précitée :



Nous avons aussi montré que les arylamino-3 propénals sont facilement bromés sur le carbone 2 :



- Enfin, nous avons établi que les alkylamino-3 N-aryl propénimines se méthylent sur l'azote du groupement imine alors que l'acétylation des arylamino-3 N-aryl propénimines affecte le groupement amine :

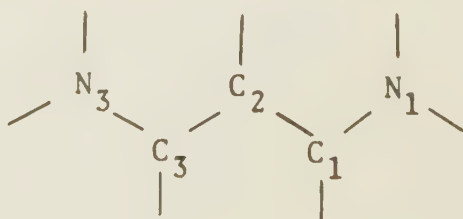


* *

*

En nous basant sur les spectres de RMN, nous avons admis une structure en "W" (3 C allyliques + 2 N) pour la majorité des sels d'(amino-3 allylidène) ammonium.

L'enthalpie libre d'activation des barrières de rotation autour des liaisons C-N et C₂-C₃ a été déterminée.



Enfin, nous avons tenté d'analyser la réactivité de ces sels. Nous pensons que, dans la plupart des cas, la meilleure interprétation doit accorder plus d'importance aux considérations stériques qu'à la distribution électronique sur le substrat.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1964, p. 450.
- (2) C. METAYER et G. DUGUAY.
C.R.Acad. Sci., 1971, 273C, 1457.
- (3) C. PAULMIER, Y. MOLLIER et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1965, p. 2463.
- (4) D. LEAVER, D.M. Mc KINNON et W.A.H. ROBERTSON.
J. chem. Soc., 1965, 32.
- (5) L. CLAISEN.
Ber., 1903, 36, 3667.
- (6) H. RUPE et A. HUBER.
Helv. chim. Acta, 1927, 10, 856.
- (7) Z. ARNOLD et F. SORM.
Chem. listy, 1957, 51, 1082.
- (8) Z. ARNOLD et J. ZEMPLICKA.
Chem. listy, 1958, 52, 458.
- (9) S.S. MALHOTRA et M.C. WHITING.
J. chem. Soc., 1960, 3812.

- (10) H. BREDERECK, F. EFFENBERGER, D. ZEYFANG et K.A. HIRSCH.
Chem. Ber., 1968, 101, 4036
- (11) Ch. JUTZ, R. KIRCHLECHNER et H.J. SEIDEL.
Chem. Ber., 1969, 102, 2313.
- (12) G.W. FISCHER.
Chem. Ber., 1969, 102, 2609.
- (13) H. G. NORDMANN et F. KROHNKE.
Ann. Chem., 1970, 731, 80.
- (14) G. DUGUAY et H. QUINIOU.
Bull. Soc. chim., 1970, p. 1918.
- (15) H. BEHRINGER et A. GRIMM.
Ann. Chem., 1965, 682, 188.
- (16) E. KLINGSBERG.
J. amer. chem. Soc., 1961, 83, 2934.
- (17) Z. ARNOLD.
Coll. czech. chem. Comm., 1961, 26, 3051.
- (18) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1969, p. 127.
- (19) F. CLESSE.
Thèse, Nantes, 1970.
- (20) J. BIGNEBAT, H. QUINIOU et N. LOZAC'H.
Bull. Soc. chim., 1966, p. 1699.
- (21) R. GOMPPER et W. TOPFL.
Chem. Ber., 1962, 2681.

- (22) F. CLESSE et H. QUINIOU.
C.R. Acad. Sci., 1971, 272C, p. 326.
- (23) D.M. Mc KINNON et E.A. ROBAK.
Canad. J. Chem., 1968, 46, 1855.
- (24) M.L. FILLEUX-BLANCHARD, F. CLESSE, J. BIGNEBAT et G.J. MARTIN.
Tetrahedron Letters, 1969, 12, 981.
- (25) E. KLINGSBERG et A.M. SCHREIBER.
J. amer. chem. Soc., 1962, 84, 2941.
- (26) Z. ARNOLD et A. HOLY.
Coll. czech. chem. Comm., 1963, 28, 869.
- (27) M. BARD.
Thèse de 3ème cycle, Nantes, 1973.
- (28) M. BARD et G. DUGUAY.
C.R. Acad. Sci., 1972, 274C, 1641.
- (29) E. BENARY.
Chem. Ber., 1930, 63, 1573.
- (30) A. MAYER et H. HARTMANN.
Chem. Ber., 1964, 97, 1886.
- (31) F. CLESSE, M. LE GOFF et H. QUINIOU.
C.R. Acad. Sci., 1968, 266C, 1799.
- (32) M. JULIA.
Ann. Chim., 1950, 5, 595.
- (33) I.I. GRANDBERG, VEI-PY DIN et A.N KOST.
Zh. Obshch. Khim., 1960, 30, 1373.

- (34) A. PASTEUR, H. RIVIERE et B. TCHOUBAR.
Bull. Soc. chim., 1965, p. 2328.
- (35) D. MOLHO et M. GIRAUD.
Bull. Soc. chim., 1968, p. 2603.
- (36) J. KUCERA et Z. ARNOLD.
Coll. czech. chem. Comm., 1967, 32, 1704.
- (37) D.W. MOORE, H.B. JONASSEN et T.B. JOYNER.
Chem. and Ind. (London), 1960, 1304.
- (38) J. DORIE.
Thèse, Nantes, 1973.
- (39) D. LE BOTLAN.
Thèse de 3ème cycle, Nantes, 1973.
- (40) G.F. KATEKAR et A.G. MORITZ.
Austr. J. Chem., 1969, 1195.
- (41) R. MONDELLI, V. BOCCHI, G.P. GARDINI et L. CHIERICI.
Org. Mag. Res., 1971, 3, 7.
- (42) F. BYSTROV, V.T. IVANOV, S.L. PORTNOVA, T.A. BALASHOVA et
Y.A. OVCHINNIKOV.
Tetrahedron, 1973, 29, 873.
- (43) Y.T. N'GUESSAN.
Communication personnelle.

METHODES DE MESURE

POINTS DE FUSION

Ils ont été déterminés à l'aide d'un microscope à platine chauffante KOFLER, microscope RCH (C. REICHERT).

CHROMATOGRAPHIES

Les chromatographies ont été effectuées sur colonne d'alumine PROLABO neutre désactivée à 5 % ou sur FLORISIL (FLORIDIN Co., Tallahassee-Florida).

SPECTRES IR

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre UNICAM SP 200 ; les mesures sont faites sur les substances dispersées dans le bromure de potassium.

SPECTRES DE RMN

Ils ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre VARIAN A-60 ou VARIAN A-60-A. Les échantillons sont dissous dans le deutériochloroforme ou dans le diméthylsulfoxyde deutérié.

La position des signaux observés est donnée par rapport au tétraméthylsilane utilisé comme référence interne. Lorsque les résultats concernent des séries de composés regroupés dans des tableaux, δ est multiplié par 10^6 et les couplages sont exprimés en hertz (Hz). Les systèmes AA' BB' sont interprétés en première approximation comme des systèmes $A_2 B_2$; les valeurs des déplacements chimiques sont corrigées.

Abréviations utilisées

s : singulet

s.e : singulet élargi

d : doublet

t : triplet

q : quartet

m : multiplet

ANALYSES

Les microanalyses citées ont été effectuées par le
SCM du CNRS de CAEN.

INDEX

$C_7H_{15}ClN_2O_4$	Perchlorate de (diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium.....	131, 139
$C_8H_{17}ClN_2O_4$	Perchlorate de (diméthylamino-3 butène-2 ylidène) diméthylammonium ¹⁴¹	133, 134, 138,
$C_{10}H_{10}N_2O$	p-Méthoxyphényl-3 pyrazole.....	144, 172
$C_{10}H_{12}N_2O_3$	Dioxime du p-méthoxyphényl-3 oxo-3 propanal.....	145, 172
$C_{11}H_{11}BrO_2S$	Bromo-2 p-méthoxyphényl-3 méthylthio-3 propénal.....	155, 177
$C_{11}H_{12}BrNS$	p-Bromophényl-1 diméthylamino-3 propène-2 thione-1.....	30, 47
$C_{11}H_{12}ClNS$	p-Chlorophényl-1 diméthylamino-3 propène-2 thione-1.....	30, 47
$C_{11}H_{13}NS$	Diméthylamino-3 phényl-1 propène-2 thione-1.....	30, 47
$C_{11}H_{15}ClN_2O_4$	Perchlorate d'(anilino-3 allylidène) diméthylammonium.....	129, 140
$C_{11}H_{19}ClN_2O_4$	Perchlorate de (pyrrolidino-3 allylidène) pyrrolidylammonium.....	131, 139
$C_{11}H_{19}ClN_2O_6$	Perchlorate de (morpholino-3 allylidène) morpholylammonium.....	131, 139
$C_{12}H_{15}NOS$	p-Méthoxyphényl-1 diméthylamino-3 propène-2 thione-1.....	30, 47
$C_{12}H_{15}NS$	Diméthylamino-3 p-tolyl-1 propène-2 thione-1.....	30, 47
$C_{12}H_{17}ClN_2O_4$	Perchlorate de (p-toluidino-3 allylidène) diméthylammonium.....	129, 140
$C_{12}H_{17}IN_2O$	Iodure de (p-méthoxyphényl-3 méthylamino-3 allylidène) méthylammonium.....	57, 82
$C_{13}H_{18}BrClN_2O_4$	Perchlorate de (p-bromophényl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium.....	30, 48

$C_{13}H_{18}ClN_2O_4$	Perchlorate de (p-chlorophényl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium.....	30, 48
$C_{13}H_{19}ClN_2O_4$	Perchlorate de (diméthylamino-3 phényl-2 allylidène) diméthylammonium.....	23, 45
$C_{13}H_{19}ClN_2O_4$	Perchlorate de (diméthylamino-3 phényl-3 allylidène) diméthylammonium.....	30, 48
$C_{13}H_{19}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) méthylammonium.....	75, 88
$C_{13}H_{23}ClN_2O_4$	Perchlorate de (pipéridino-3 allylidène) pipéridylammonium.....	131, 139
$C_{14}H_{20}ClN_3O_7$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 nitro-2 allylidène) diméthylammonium.....	151, 175
$C_{14}H_{21}ClN_2O_4$	Perchlorate de (diméthylamino-3 p-tolyl-3 allylidène) diméthylammonium.....	30, 48
$C_{14}H_{21}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium.....	27, 28, 29, 30, 46, 48, 57, 82.
$C_{14}H_{21}IN_2O$	Iodure de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium.....	57, 82
$C_{14}H_{21}I_3N_2O$	Triiodure de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium.....	57, 82
$C_{15}H_{14}N_2$	Anilino-3 N-phényl propénimine.....	126, 136
$C_{15}H_{15}ClN_2O_4$	Perchlorate d'(anilino-3 allylidène) phénylammonium.....	124, 137
$C_{15}H_{19}ClN_2O_4S_2$	Perchlorate de [diméthylamino-3 bis(thiényl-2')-1,3 allylidène] diméthylammonium.....	19, 44
$C_{15}H_{21}ClN_2O_4$	Perchlorate de (méthylamino-3 p-tolyl-3 allylidène) pyrrolidylammonium.....	63, 85
$C_{15}H_{21}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 pyrrolidino-3 allylidène) méthylammonium.....	75, 88

$C_{15}H_{21}ClN_2O_6$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 morpholino-3 allylidène) méthylammonium.....	75, 89
$C_{15}H_{21}ClN_2O_6$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 méthylamino-3 allylidène) morpholylammonium.....	63, 85
$C_{15}H_{21}IN_2O$	Iodure de (p-méthoxyphényl-3 méthylamino-3 allylidène) pyrrolidylammonium.....	63, 85
$C_{15}H_{23}ClN_2O_5$	Perchlorate de (diéthylamino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) méthylammonium.....	64, 86
$C_{16}H_{14}BrNO_2$	Anilino-3 bromo-2 p-méthoxyphényl-3 propénal.....	161, 178
$C_{16}H_{14}ClNO_4S_2$	Perchlorate de p-aminophényl-5 méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium.....	37, 51
$C_{16}H_{14}OS$	Méthylthio-3 diphényl-1,3 propène-2 one-1.....	16, 43
$C_{16}H_{15}NO_2$	Anilino-3 p-méthoxyphényl-1 propène-2 one-1.....	149, 173
$C_{16}H_{15}NO_2$	Anilino-3 p-méthoxyphényl-3 propénal.....	108, 119, 148
$C_{16}H_{17}ClN_2O_4$	Perchlorate d'(anilino-3 butène-2 ylidène) phénylammonium.....	133, 138
$C_{16}H_{23}ClN_2O_4$	Perchlorate de (méthylamino-3 p-tolyl-3 allylidène) pipéridyl-ammonium.....	63, 85
$C_{16}H_{23}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 méthylamino-3 allylidène) pipéridylammonium.....	63, 85
$C_{16}H_{23}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 pipéridino-3 allylidène) méthylammonium.....	75, 89
$C_{16}H_{23}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) pyrrolidylammonium.....	75, 88
$C_{16}H_{23}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 pyrrolidino-3 allylidène) diméthylammonium.....	75, 88
$C_{16}H_{23}ClN_2O_6$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) morpholylammonium.....	75, 88

$C_{16}H_{23}ClN_2O_6$

Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 morpholino-3 allylidène) diméthylammonium.....

75, 89

$C_{16}H_{25}ClN_2O_5$

Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) diéthylammonium.....

66, 75, 84, 88

$C_{16}H_{25}ClN_2O_5$

Perchlorate de (diéthylamino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) diméthylammonium.....

64, 86

$C_{16}H_{25}IN_2$

Iodure de (diéthylamino-3 p-tolyl-3 allylidène) diméthylammonium.

64, 86

$C_{17}H_{16}BrNO_2$

Bromo-2 p-méthoxyphényl-3 p-toluidino-3 propénal.....

161, 178

$C_{17}H_{16}ClNO_4S_2$

Perchlorate d'(amino-4 méthyl-3 phényl)-5 méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium.....

37, 51

$C_{17}H_{16}ClNO_4S_2$

Perchlorate de (p-N-méthylaminophényl)-5 méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium.....

37, 51

$C_{17}H_{17}NO_2$

p-Méthoxyphényl-3 N-méthylanilino-3 propénal.....

165, 183

$C_{17}H_{17}NO_2$

p-Méthoxyphényl-1 p-toluidino-3 propène-2 one-1.....

74, 90, 149, 173

$C_{17}H_{17}NO_2$

p-Méthoxyphényl-3 p-toluidino-3 propénal.....

108, 119, 148

$C_{17}H_{17}NO_3$

p-Anisidino-3 p-méthoxyphényl-3 propénal.....

108, 119, 148

$C_{17}H_{18}N_2$

p-Toluidino-3 N-p-tolyl propénimine.....

126, 136

$C_{17}H_{18}NO_2$

p-Anisidino-3 N-p-méthoxyphényl propénimine.....

126, 136

$C_{17}H_{19}ClN_2O_4$

Perchlorate de (p-toluidino-3 allylidène) p-tolylammonium.....

124, 137

$C_{17}H_{19}ClN_2O_5$

Perchlorate d'(anilino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) méthylammonium.....

107, 117

$C_{17}H_{19}ClN_2O_6$

Perchlorate de (p-anisidino-3 allylidène) p-méthoxyphénylammonium

124, 137

$C_{17}H_{21}ClN_2O_4S$

Perchlorate de (diméthylamino-3 phényl-1 thiényl-2' : 3 allylidène) diméthylammonium.....

19, 44

$C_{17}H_{23}ClN_2O_4$	Perchlorate de (phényl-2 pyrrolidino-3 allylidène) pyrrolidyl-ammonium.....	23, 45
$C_{17}H_{23}ClN_2O_6$	Perchlorate de (morpholino-3 phényl-2 allylidène) morpholyl-ammonium.....	23, 45
$C_{17}H_{24}ClN_3O_7$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 nitro-2 allylidène) pipéridylammonium.....	151, 175
$C_{17}H_{24}ClN_3O_7$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 nitro-2 pipéridino-3 allylidène) diméthylammonium.....	151, 175
$C_{17}H_{25}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) pipéridylammonium.....	75, 88
$C_{17}H_{25}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 pipéridino-3 allylidène) diméthylammonium.....	75, 89
$C_{18}H_{17}NO_3$	(N-Acétylanilino)-3 p-méthoxyphényl-3 propénal.....	170, 185
$C_{18}H_{18}ClNO_4S_2$	Perchlorate de (p-diméthylaminophényl)-5 méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium.....	37, 51
$C_{18}H_{19}NO_2$	p-Méthoxyphényl-3 (N-méthyl p-toluidino)-3 propénal.....	165, 183
$C_{18}H_{19}NO_3$	p-Méthoxyphényl-3 (N-méthyl p-anisidino)-3 propénal.....	165, 183
$C_{18}H_{20}N_2O$	p-Méthoxyphényl-1 diméthylamino-3 N-phényl propénimine.....	106, 118
$C_{18}H_{21}ClN_2O_5$	Perchlorate d'(anilino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) diméthylammonium.....	107, 117
$C_{18}H_{21}IN_2O$	Iodure de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) phénylammonium.....	78, 91
$C_{18}H_{25}ClN_2O_7$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 morpholino-3 allylidène) morpholylammonium.....	57, 83
$C_{18}H_{25}IN_2O_2$	Iodure de (morpholino-3 p-tolyl-3 allylidène) morpholylammonium..	57, 83

$C_{18}H_{25}I_3N_2O$	Triiodure de (p-méthoxyphényl-3 pyrrolidino-3 allylidène) pyrrolidylammonium.....	57, 82
$C_{18}H_{27}ClN_2O_4$	Perchlorate de (diéthylamino-3 p-tolyl-3 allylidène) pyrrolidyl-ammonium.....	64, 86
$C_{18}H_{27}ClN_2O_5$	Perchlorate de (diéthylamino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) pyrrolidylammonium.....	64, 86
$C_{18}H_{27}ClN_2O_5$	Perchlorate de (diéthylamino-3 p-tolyl-3 allylidène) morpholyl-ammonium.....	64, 86
$C_{18}H_{27}ClN_2O_6$	Perchlorate de (diéthylamino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) morpholylammonium.....	64, 86
$C_{18}H_{29}ClN_2O_5$	Perchlorate de (diéthylamino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) diéthylammonium.....	57, 82
$C_{19}H_{19}NO_3$	(N-Acétyle p-toluidino)-3 p-méthoxyphényl-3 propénal.....	170, 185
$C_{19}H_{19}NOS$	Morpholino-3 diphényl-1,3 propène-2 thione-1.....	16, 41
$C_{19}H_{22}BrClN_2O_5$	Perchlorate de (bromo-2 p-méthoxyphényl-3 p-toluidino-3 allyli-dène) diméthylammonium.....	154, 177
$C_{19}H_{23}ClN_2O_4$	Perchlorate de (diméthylamino-3 diphényl-1,3 allylidène) diméthylammonium.....	19, 44
$C_{19}H_{23}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) N-méthylphénylammonium.....	99, 114
$C_{19}H_{23}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 p-toluidino-3 allylidène) diméthylammonium.....	107, 117
$C_{19}H_{23}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 N-méthylanilino-3 allylidène) diméthylammonium.....	163, 180
$C_{19}H_{23}ClN_2O_6$	Perchlorate de (p-anisidino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) diméthylammonium.....	107, 117

$C_{19}H_{23}IN_2O$	Iodure de (p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) p-tolylammonium.....	78, 91
$C_{19}H_{27}ClN_2O_4$	Perchlorate de (phényl-2 pipéridino-3 allylidène) pipéridylammonium 23,	45
$C_{19}H_{27}I_3N_2O$	Triiodure de (p-méthoxyphényl-3 pyrrolidino-3 allylidène) pipéridylammonium.....	75, 89
$C_{19}H_{29}ClN_2O_4$	Perchlorate de (diéthylamino-3 p-tolyl-3 allylidène) pipéridylammonium.....	64, 86
$C_{19}H_{29}IN_2O$	Iodure de (diéthylamino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) pipéridylammonium.....	64, 86
$C_{20}H_{21}NS$	Diphényl-1,3 pipéridino-3 propène-2 thione-1.....	16, 41
$C_{20}H_{22}ClNO_4S_2$	Perchlorate de (p-diéthylaminophényl)-5 méthyl-4 phényl-3 dithiole-1,2 ylium.....	37, 51
$C_{20}H_{23}ClN_2O_5$	Perchlorate d'(anilino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) pyrrolidylammonium.....	107, 117
$C_{20}H_{23}ClN_2O_6$	Perchlorate d'(anilino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) morpholylammonium.....	107, 117
$C_{20}H_{24}Cl_2N_2O_5$	Perchlorate de (p-chlorophényl-1 p-méthoxyphényl-3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium.....	19, 44
$C_{20}H_{25}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-1 diméthylamino-3 phényl-3 allylidène) diméthylammonium.....	19, 44
$C_{20}H_{25}ClN_2O_5$	Perchlorate d'(anilino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) diéthylammonium.....	107, 117
$C_{20}H_{29}I_3N_2$	Triiodure de (pipéridino-3 p-tolyl-3 allylidène) pipéridyl- ammonium.....	57, 83
$C_{20}H_{29}I_3N_2O$	Triiodure de (p-méthoxyphényl-3 pipéridino-3 allylidène) pipéridylammonium.....	57, 83

$C_{21}H_{19}ClN_2O_4$	Perchlorate d'(anilino-3 phényl-3 allylidène) phénylammonium.....	95, 112, 113
$C_{21}H_{24}INS$	Iodure de (méthylthio-3 diphenyl-1,3 allylidène) pipéridylammonium..	16, 42
$C_{21}H_{25}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 pipéridino-3 allylidène) phénylammonium.....	78, 91
$C_{21}H_{25}ClN_2O_5$	Perchlorate d'(anilino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) pipéridyl-ammonium.....	107, 117
$C_{21}H_{27}ClN_2O_6$	Perchlorate de (di-p-méthoxyphényl-1,3 diméthylamino-3 allylidène) diméthylammonium.....	19, 44
$C_{22}H_{18}ClNO_4S_2$	Perchlorate de méthyl-4 phényl-3 (p-N-phénylaminophényl)-5 dithiole-1,2 ylium.....	37, 51
$C_{22}H_{19}BrN_2O$	Anilino-3 bromo-2 p-méthoxyphényl-3 N-phényl propénimine.....	157, 174
$C_{22}H_{19}ClN_2O$	Anilino-3 chloro-2 méthoxyphényl-3 N-phényl propénimine.....	157, 179
$C_{22}H_{20}BrClN_2O_5$	Perchlorate d'(anilino-3 bromo-2 p-méthoxyphényl-3 allylidène) phénylammonium.....	157, 176
$C_{22}H_{20}Cl_2N_2O_5$	Perchlorate d'(anilino-3 chloro-2 p-méthoxyphényl-3 allylidène) phénylammonium.....	157, 181
$C_{22}H_{20}N_2O$	Anilino-3 p-méthoxyphényl-3 N-phényl propénimine.....	103, 116
$C_{22}H_{21}ClN_2O_5$	Perchlorate d'(anilino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) phényl-ammonium.....	95, 112, 113
$C_{22}H_{21}IN_2O$	Iodure d'(anilino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) phénylammonium....	95, 112, 113
$C_{22}H_{27}ClN_2O_5$	Perchlorate de (p-méthoxyphényl-3 pipéridino-3 allylidène) N-méthylphénylammonium.....	99, 114
$C_{23}H_{23}ClN_2O_5$	Perchlorate d'(anilino-3 p-méthoxyphényl-3 allylidène) N-méthylphénylammonium.....	106, 120

$C_{24}H_{22}N_2O_2$	(N-Acétylanilino)-3 p-méthoxyphényl-3 N-phényl propénimine.....	168, 184
$C_{24}H_{24}BrClN_2O_5$	Perchlorate de (bromo-2 p-méthoxyphényl-3 p-toluidino-3 allylidène) p-tolylammonium.....	157, 176
$C_{24}H_{24}Cl_2N_2O_5$	Perchlorate de (chloro-2 p-méthoxyphényl-3 p-toluidino-3 allyli- dène) p-tolylammonium.....	157, 181
$C_{24}H_{24}N_2O$	p-Méthoxyphényl-3 p-toluidino-3 N-p-tolyl propénimine.....	103, 116
$C_{24}H_{24}N_2O_3$	p-Anisidino-3 p-méthoxyphényl-3 N-p-méthoxyphényl propénimine.....	103, 116
$C_{24}H_{25}ClN_2O_4$	Perchlorate de (méthyl-2 phényl-3 p-toluidino-3 allylidène) p-tolylammonium.....	36, 50
$C_{24}H_{25}ClN_2O_6$	Perchlorate de (p-anisidino-3 méthyl-2 phényl-3 allylidène) p-méthoxyphénylammonium.....	36, 50
$C_{26}H_{26}N_2O_2$	(N-Acétyl p-toluidino)-3 p-méthoxyphényl-3 N-p-tolyl propénimine...	168, 184
$C_{26}H_{26}N_2O_4$	(N-Acétyl p-anisidino)-3 p-méthoxyphényl-3 N-p-méthoxyphényl propénimine.....	168, 184
$C_{27}H_{22}N_2$	Anilino-3 diphényl-1,3 N-phényl propénimine.....	135, 142
$C_{27}H_{23}IN_2$	Iodure d'(anilino-3 diphényl-1,3 allylidène) phénylammonium.....	135, 142

